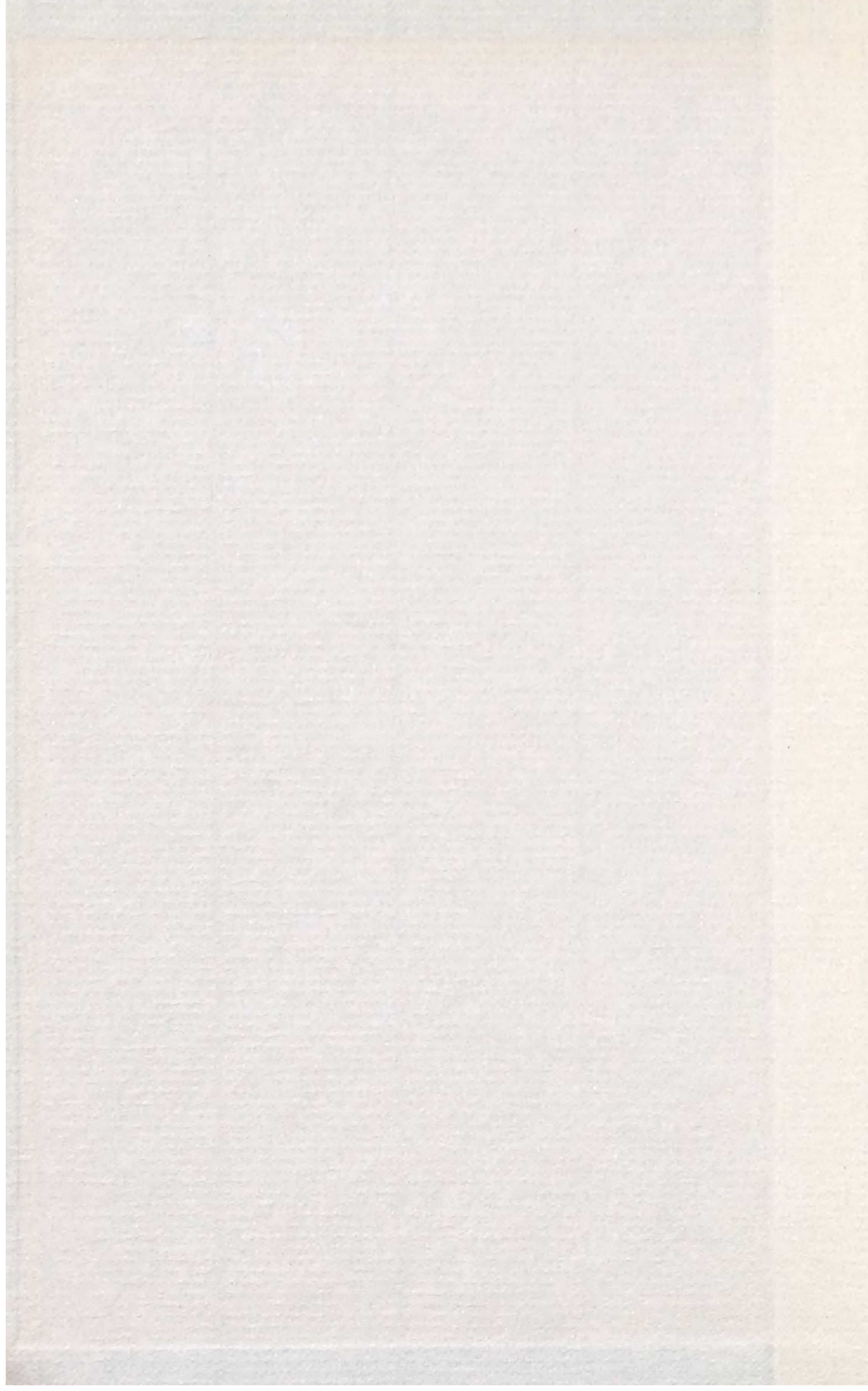


Diss. chem.

20 / 27



Ueber

Dihydromethylketol,

ein alicyclisches Homologes des Tetrahydrochinolins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Hermann Sternitzki

aus St. Petersburg.



MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1892.

Division of Biology

and Agriculture, Department of the Interior

General Information

For a complete description of the

methods and results of the

work of the Division of Biology

and Agriculture

see the following

Publications

1. *Report of the*

Division of Biology and Agriculture

for the year 1902

Meinem Vater

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Meinert V. 1899

to the end of the year

1899

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. E. BAMBERGER, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ritter VON BAEYER an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Führt man in das Pyrrol, eine Substanz von kaum basischem Charakter, die weder mit Säuren sich salzbildend vereinigen kann, noch mit Halogenalkylen quaternäre Ammonsalze zu bilden vermag, additionelle Wasserstoffatome ein, — und zwar gleichgültig, ob zwei oder vier, — so erleidet es seinem Wesen nach eine fundamentale Veränderung:

Pyrrolin und Pyrrolidin sind starke organische Basen, welche Kohlensäure aus der Luft anziehen, basischen Geruch besitzen, Lakmus bläuen, mit Säuren Salze bilden und sich leicht mit Halogenalkylen vereinigen.

Eine ähnliche durchgreifende Veränderung erleiden die Indole durch den Hydrierungsprozess:

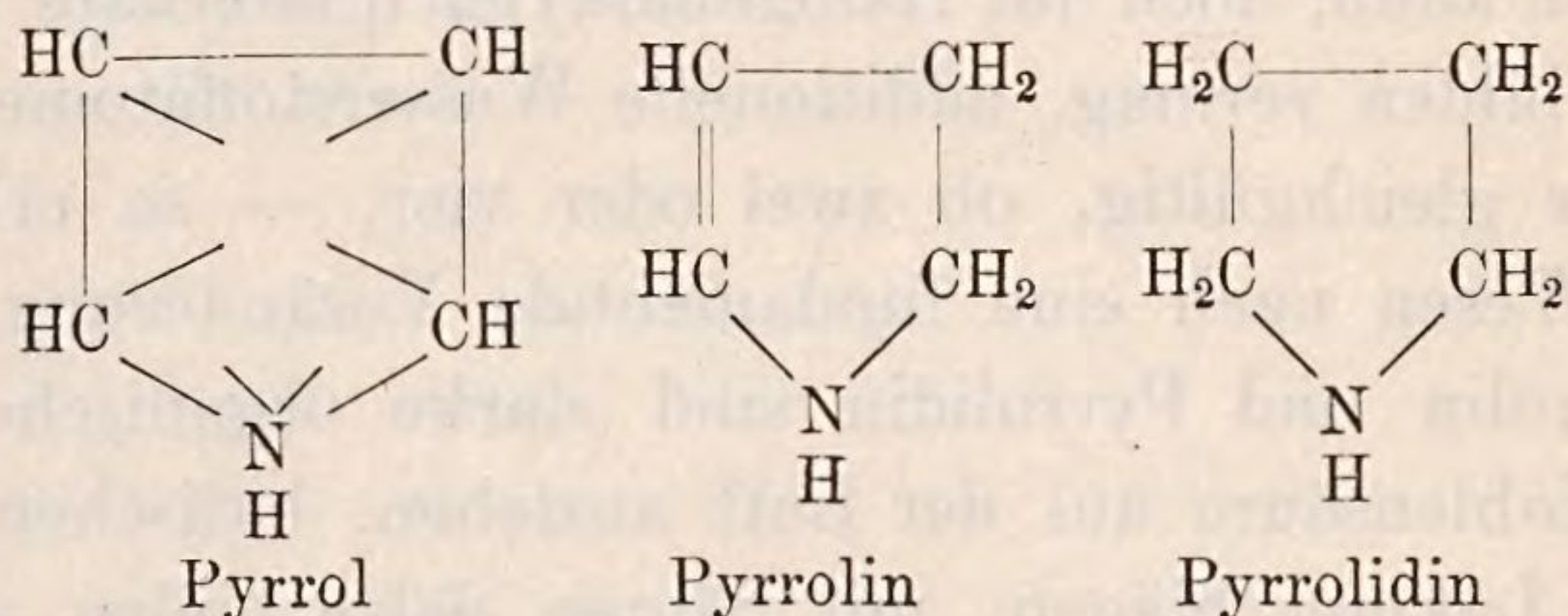
Während sie vorher mit Säuren nur unbeständige Salze liefern und Halogenalkyl nicht aufzunehmen vermögen, werden sie durch Addition von Wasserstoff zu kräftigen Basen, die beständige Salze bilden, und deren Imidwasserstoff leicht gegen die Nitrosogruppe, den Acetyl- und Benzoylrest ersetzbar ist.

Diese Thatsachen, welche in den bisher gebräuchlichen Formeln keine Berücksichtigung finden, veranlassten Bamberger vor kurzem,¹⁾ seine bekannte Theorie über hydrierte, sechsgliedrige Ringsysteme²⁾ auch auf die fünfgliedrigen auszudehnen, auch bei ihnen hexacentrische Bindungen anzunehmen.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1758 u. 1897.

2) Ann. Chem. 257, 1 u. f.

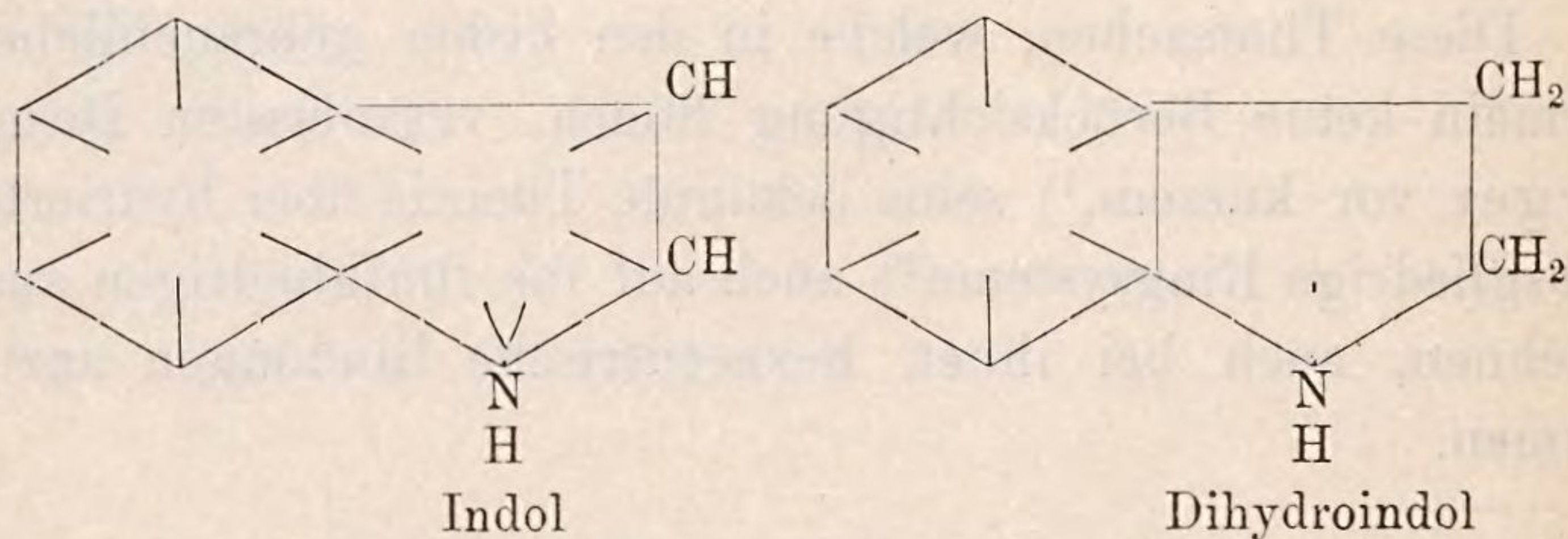
Unter der Voraussetzung, dass der dort¹⁾ aufgestellte Satz: „Hexacentrische Systeme können nur als solche existieren; sobald das Gleichgewicht in denselben gestört ist, gehen die potentiellen Valenzen in aktuelle über“ auch hier seine Gültigkeit behält, bekommt man ein deutliches Bild von den durch den Hydrierungsprozess hervorgerufenen Veränderungen bei der Annahme centrischer Bindungen mit fünfwertigem Stickstoff. Im Sinne dieser Anschauungen kämen dem Pyrrol und seinen Hydrierungsprodukten folgende Symbole zu:



Pyrrol ist ein centrisches, Pyrrolin und Pyrrolidin sind alicyclische Systeme.

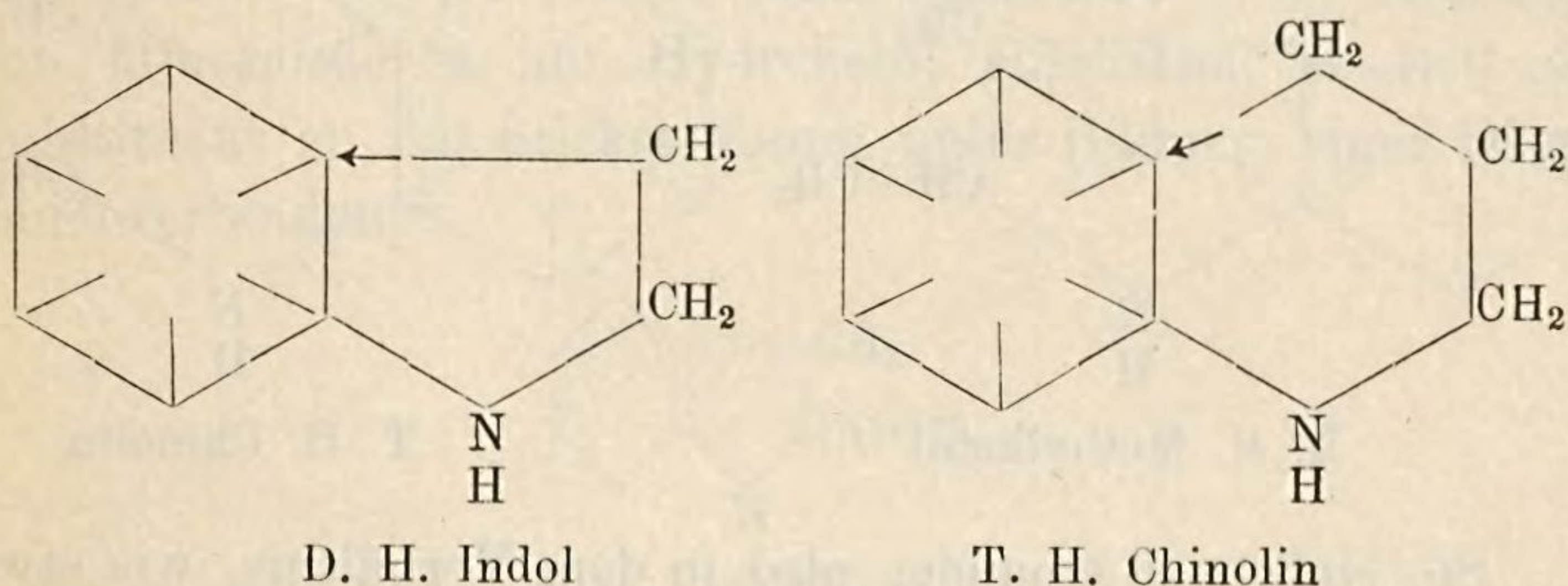
Im Pyrrol ist der Stickstoff fünfwertig und als solcher nicht additionsfähig; im Pyrrolin und Pyrrolidin dagegen, Systemen, in denen das Gleichgewicht gestört worden, ist er dreiwertig und besitzt somit wieder die Neigung zum Wechsel der Valenz, er ist additionsfähig.

Dem Indol und Hydroindol entsprechen dann folgende Formeln:



1) Ann. 257, 44—52.

Die Zweckmässigkeit der Annahme solcher centrischer Formeln, welche den thatsächlichen Verhältnissen entschieden mehr Rechnung tragen, als die bisher gebräuchlichen, ist in die Augen springend. Ihre Berechtigung für fünfgliedrige Systeme, welche zwei Stickstoffatome enthalten, ist durch Arbeiten von Lorenzen und Berlé¹⁾ an den Imidazolen nachgewiesen worden. Sie fände eine weitere Stütze, wenn sich experimentell nachweisen liesse, dass Dihydroindol dem Tetrahydrochinolin in hohem Grade ähnlich ist:



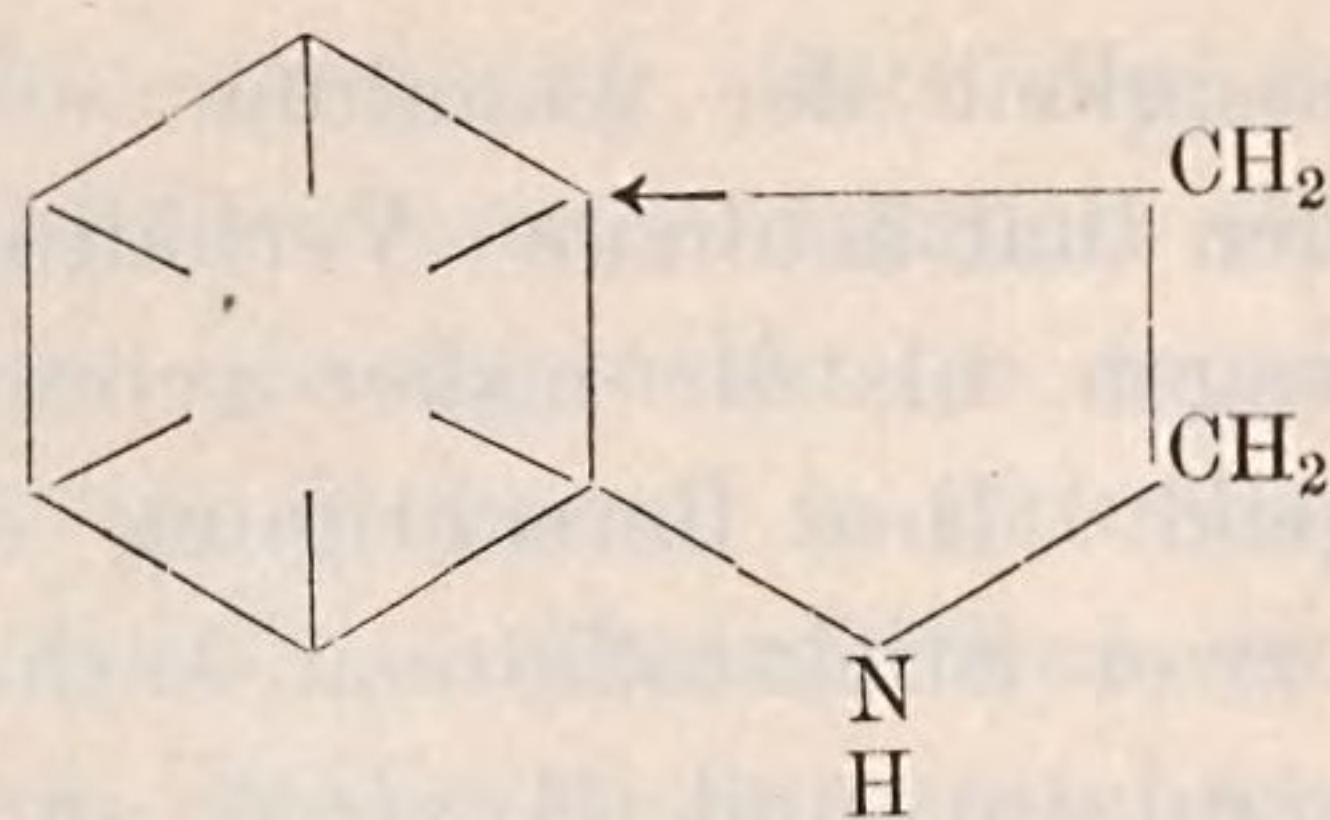
Erscheinen doch beide als alkylierte Aniline, welche sich nur durch die Differenz einer Methylengruppe unterscheiden; sie stehen zu einander etwa in dem Verhältnis, wie Methyl- zu Aethylanilin.

Zweck vorliegender Arbeit war es nun, festzustellen, ob eine Analogie zwischen beiden Substanzen vorhanden ist und wie weit sie geht.

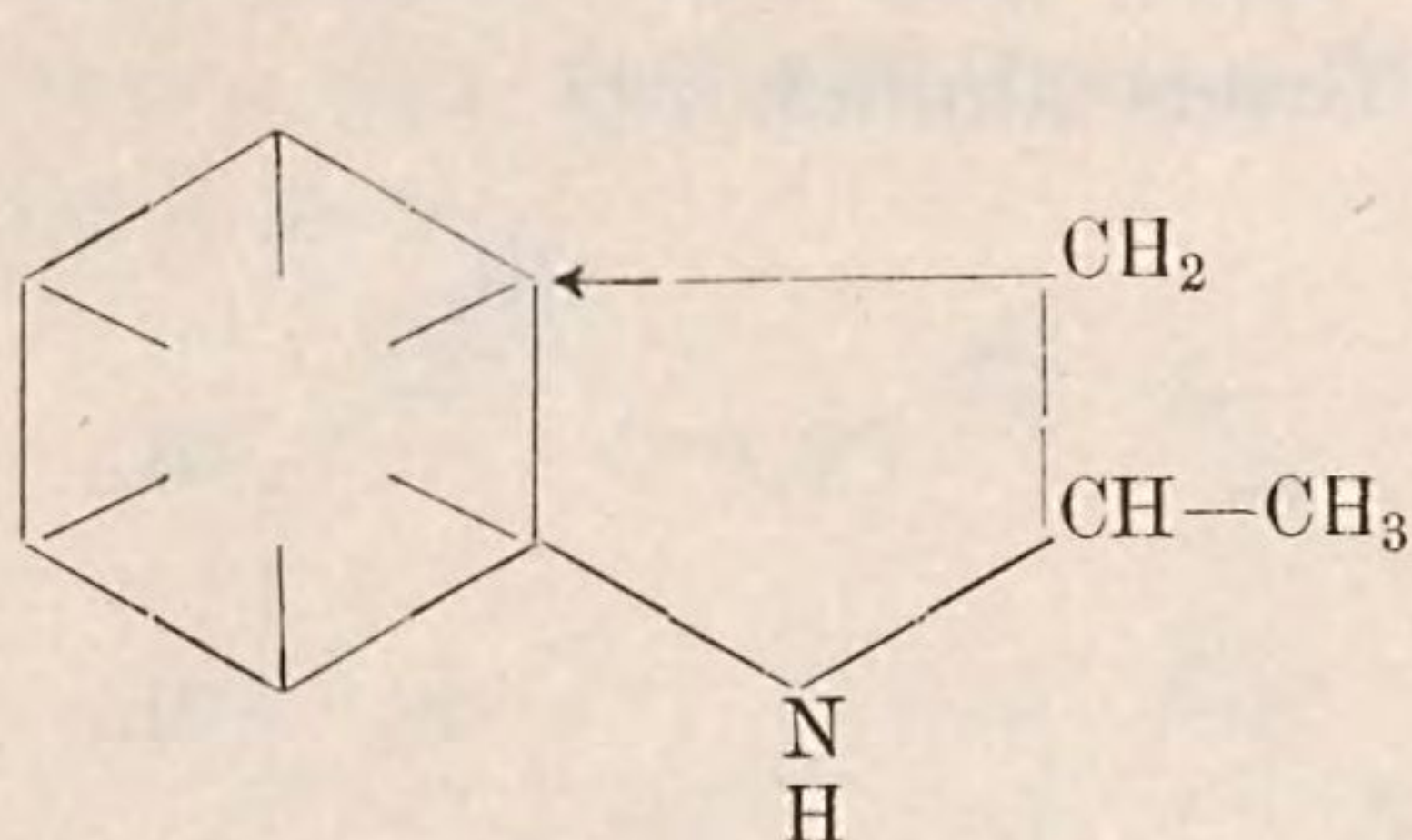
An Stelle des noch unbekannten Dihydroindols wurde dessen Homologes, das leicht zugängliche Dihydromethylketol, zur Untersuchung herangezogen.

Dieses, sowie das T. H. Chinolin kann man sich in der Weise von dem Dihydroindol abgeleitet denken, dass ersteres durch seitliche Verzweigung, letzteres durch Verlängerung der Seitenkette entstanden ist:

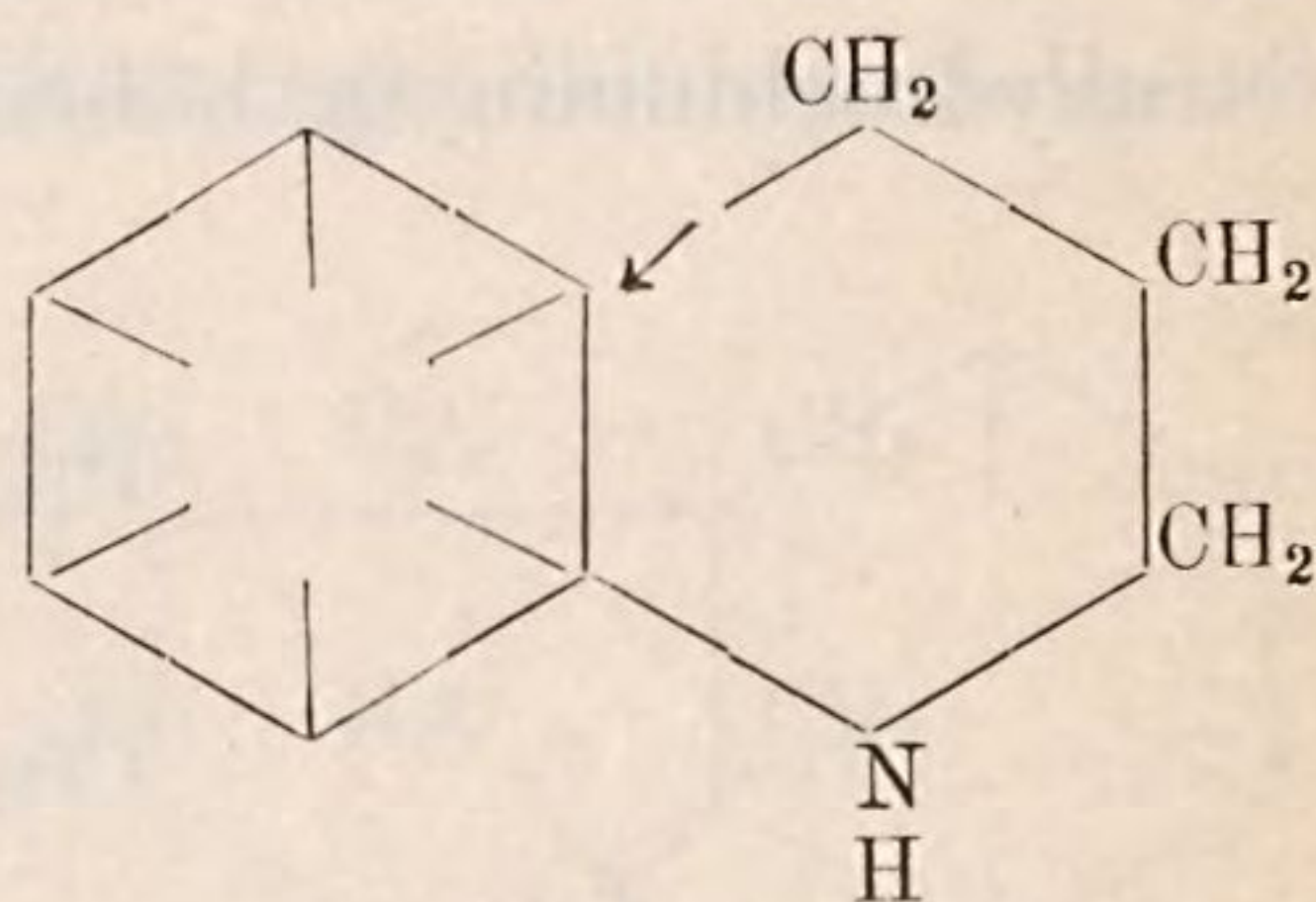
1) Ber. 25, 269 u. 274 ff.



↙ D. H. Indol ↘

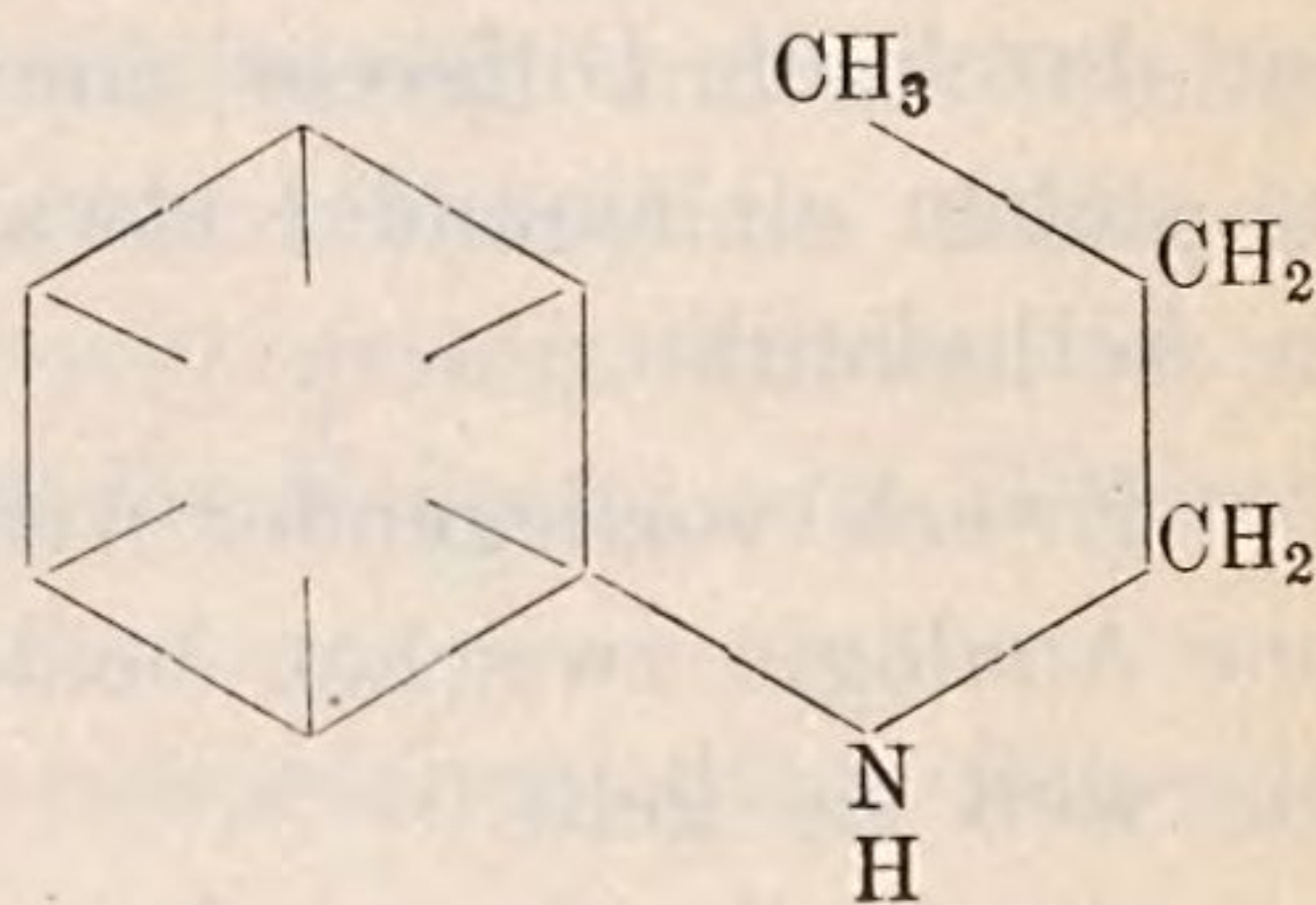
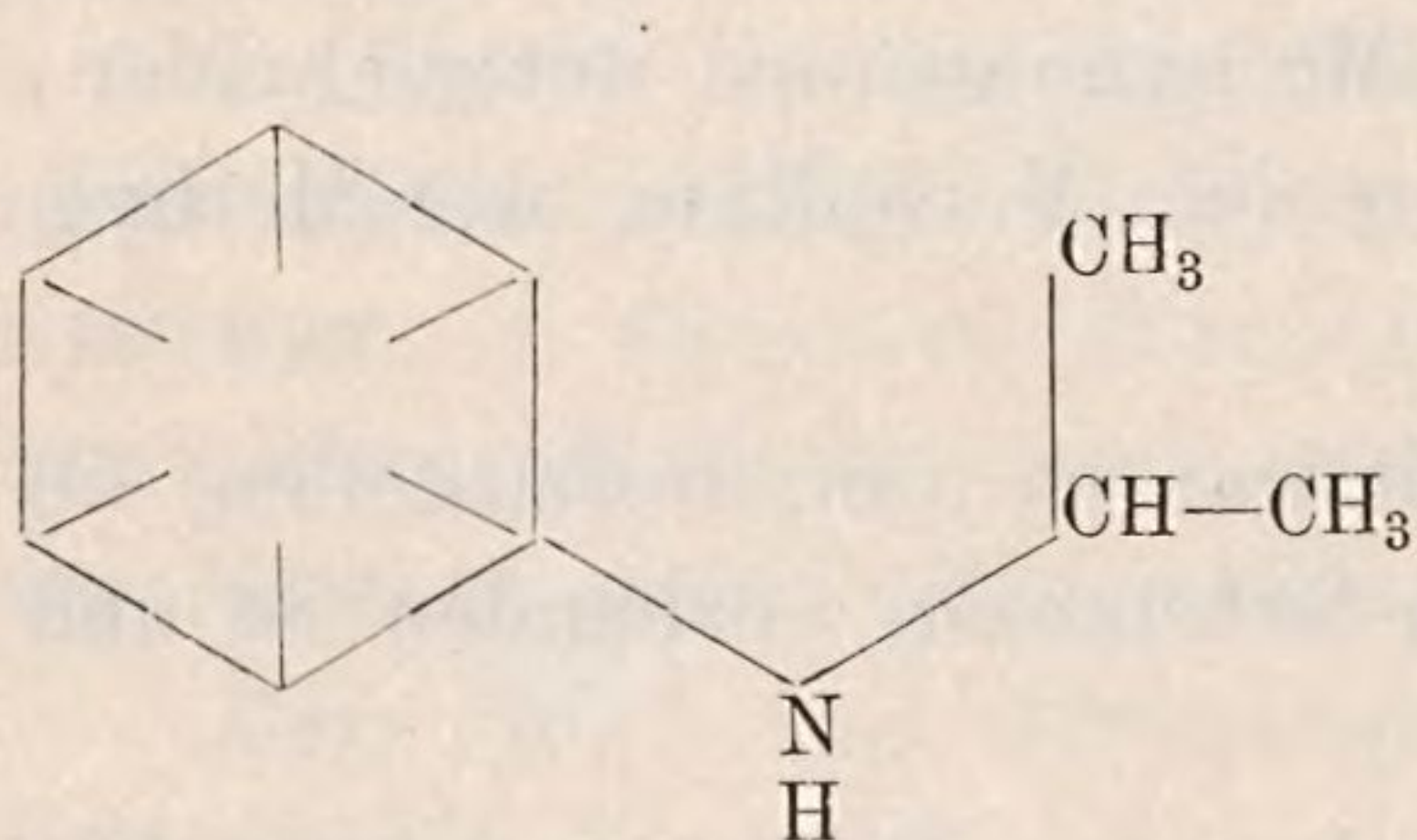


D. H. Methylketol



T. H. Chinolin

Sie stehen zu einander also in dem Verhältniss, wie etwa Isopropyl- zu Propylanilin:



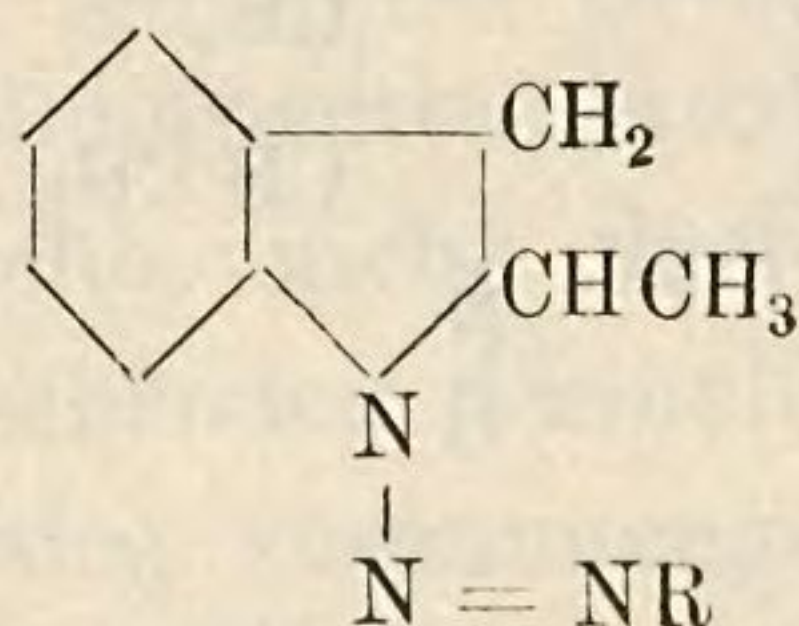
In der That stellte sich nun im Laufe der Untersuchungen eine solche Aehnlichkeit zwischen beiden Substanzen heraus, dass der Schluss gerechtfertigt erscheint, beide als wahre Homologe des Dihydroindols aufzufassen.

Bamberger nennt „diese Art der Homologie, welche sich von der aliphatischen nur der Form — nicht dem Wesen — nach unterscheidet, und welche durch die Differenz in der Zahl der ringbildenden Methylengruppen definiert ist,

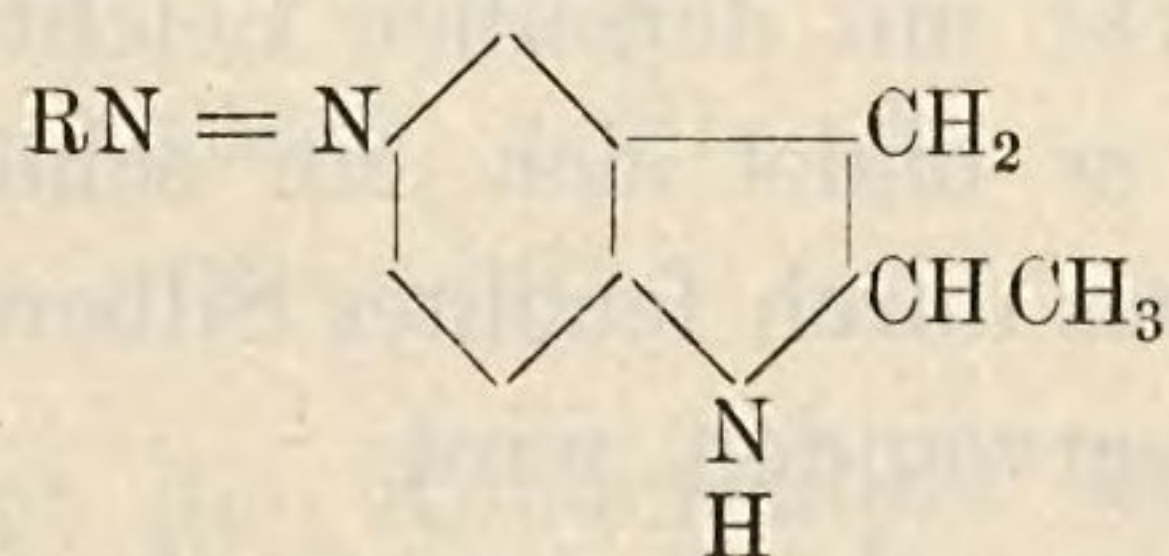
«alicyclische Homologie»¹⁾. Dihydromethylketol und T. H. Chinolin sind alicyclisch isomer, beides ac. Homologe des Dihydroindols.

In folgendem seien die in dem Verhalten der beiden Substanzen beobachteten Fälle von Analogie, soweit sie den Gegenstand vorliegender Untersuchung bilden, kurz zusammengestellt.

Hydroketol verhält sich gegen Diazoverbindungen genau wie T. H. Chinolin: Lässt man Diazosalze²⁾ bei Abschluss von Mineralsäuren auf Hydroketol einwirken, so tritt der Substituent an das Stickstoffatom unter Bildung einer Diazoamidoverbindung:



Bei Gegenwart von Mineralsäure entsteht ein Azofarbstoff; die Azogruppe nimmt die Parastellung des Benzolkerns ein:

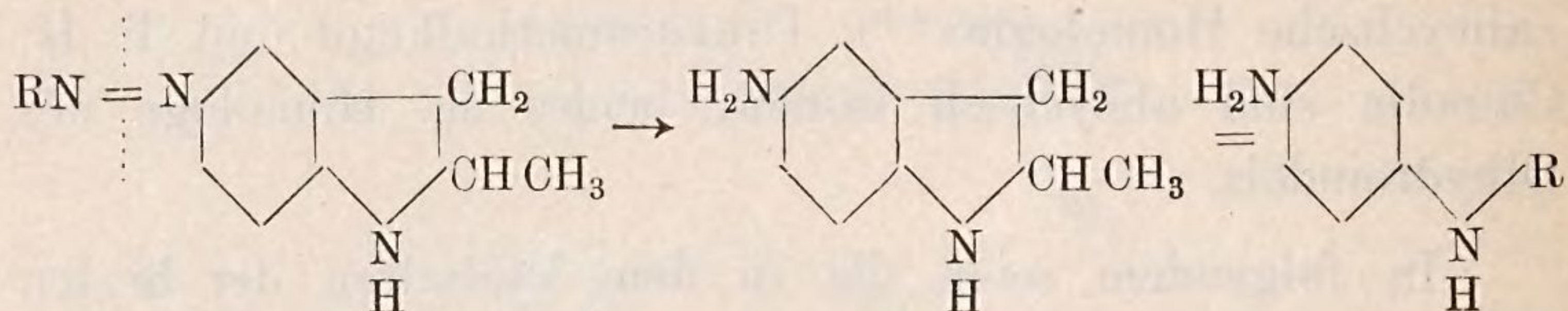


Reduktionsmittel verwandeln den Farbstoff in ein Amin, welches gegen Eisenchlorid und Salzsäure dasselbe Verhalten zeigt, wie die entsprechende Chinolinbase,³⁾ und sämtliche Reaktionen eines alkylierten p-Phenylendiamins liefert.

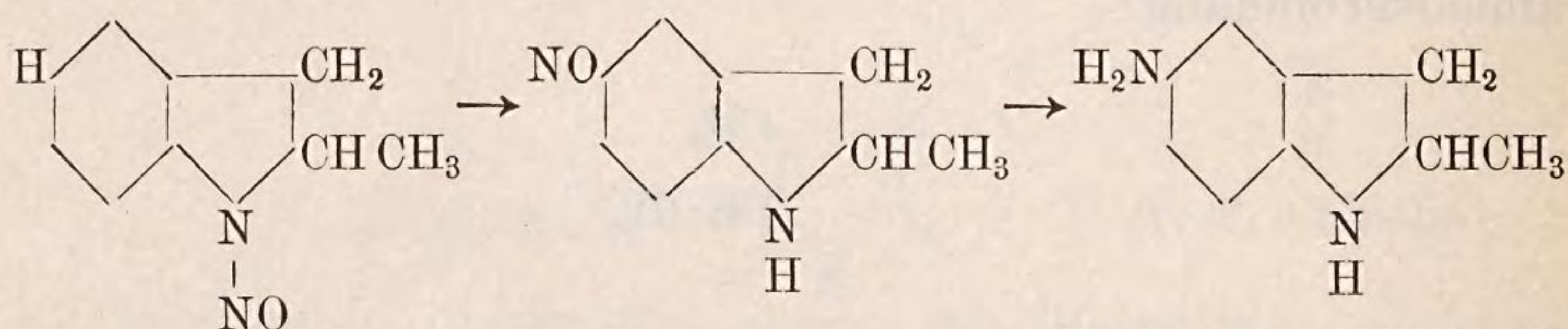
1) Ber. 24, 1899.

2) Bamberger, Ann. 257, 24; Bamberger u. Wulz, Ber. 24, 2055.

3) Ziegler, Ber. 21, 862.



Das Nitrosamin erleidet auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure dieselbe Umlagerung, wie dasjenige der Chinolinreihe, indem die Nitrosogruppe in die p-Stellung des Benzolkerns wandert.¹⁾ Die Base löst sich gleichfalls mit grüner Farbe in Aether; Reduktionsmittel liefern aus ihr eine Amidobase, welche sich mit der durch Spaltung des Azofarbstoffs entstandenen identisch erwies:



Auch die Nitronitroso- und Dinitrosoverbindung zeigen, was Entstehungsart, Löslichkeit und Kristallform betrifft, die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Analogen der Chinolinreihe.²⁾

Jodmethyl wirkt mit derselben Leichtigkeit ein, wie auf T. H. Chinolin;³⁾ es bildet sich ein schön kristallisierendes Jodmethylat, welches durch feuchtes Silberoxyd in die quaternäre Ammonbase verwandelt wird.

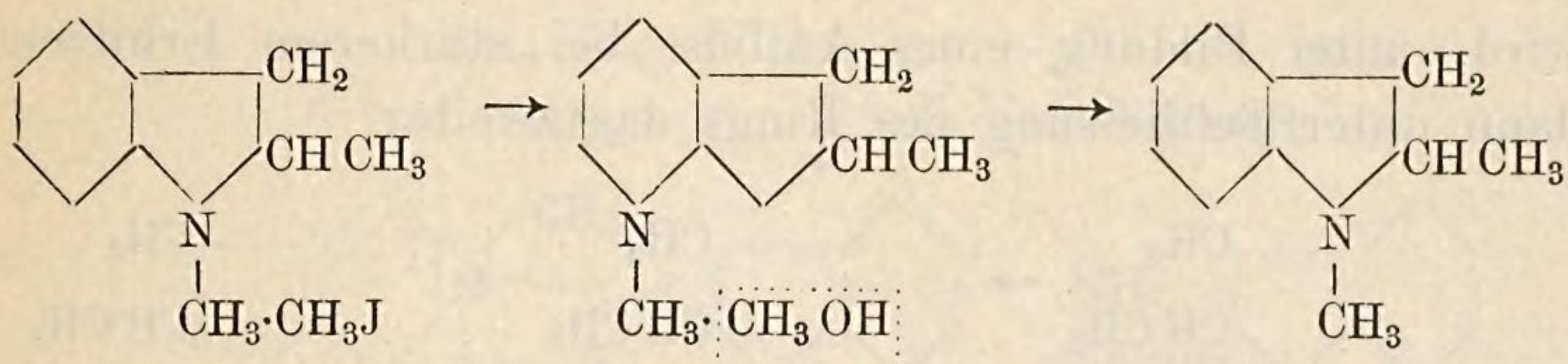
Diese zeigt eine gleich leichte Zersetzbarkeit, wie die entsprechende Chinolinverbindung:⁴⁾ Schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung — vollständig beim Erhitzen auf 150° — entsteht unter Abspaltung von Methylalkohol eine Methylbase, welche dem Kairolin überraschend ähnlich ist.

1) Ziegler, *ibid.*; Fischer u. Hepp, *Ber.* 19, 2991; 20, 1251.

2) Königs u. Feer, *Ber.* 16, 727.

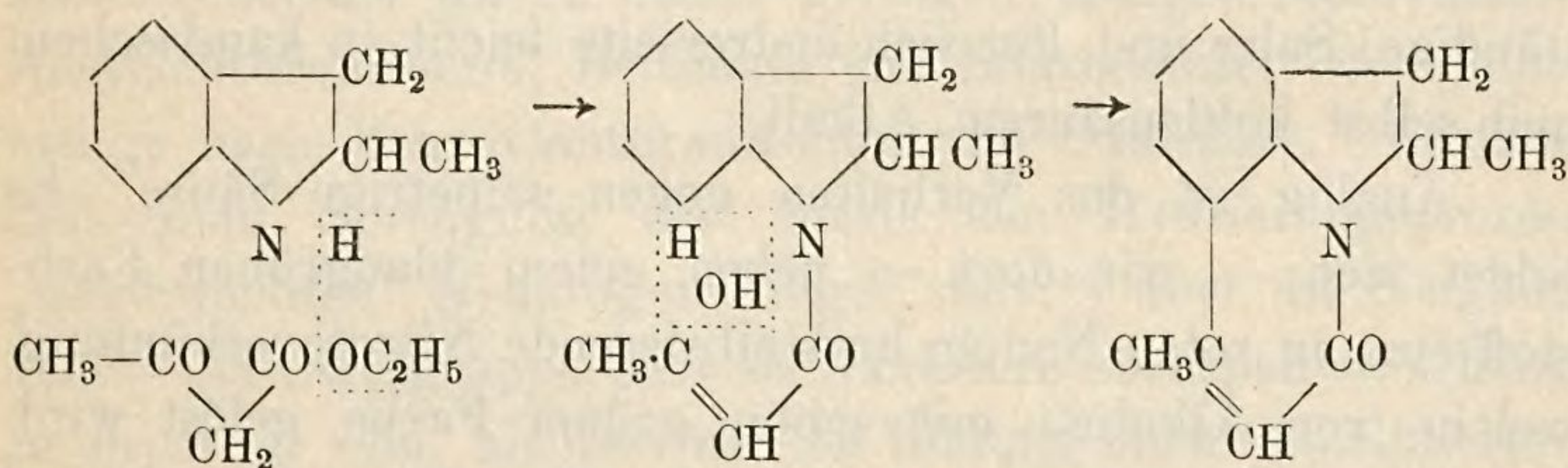
3) K. u. F., *Ber.* 18, 23886.

4) K. u. F., *ibid.*



Sie besitzt denselben, an Dimethylanilin erinnernden Geruch; in saurer Lösung rufen Bichromat, sowie Eisenchlorid dieselbe Farbenreaktion hervor; salpetrige sowie Salpetersäure bilden ganz analoge Nitroso- resp. Nitroprodukte.

Mit Acetessigester lässt sich Hydroketol nur schwierig und mit minimaler Ausbeute kondensieren, ähnlich dem Verhalten des T. H. Chinolins, welches mit alkyliertem Acetessigester kaum oder gar nicht reagiert.¹⁾ Es gelang, wenn auch mit kaum nennenswerter Ausbeute, als Einwirkungsprodukt eine schwache, nicht flüchtige Base zu erhalten, welche dem entsprechenden Chinolinderivat, dem α -Keto-, γ -Methyljulolin²⁾ analog zusammengesetzt sein dürfte.



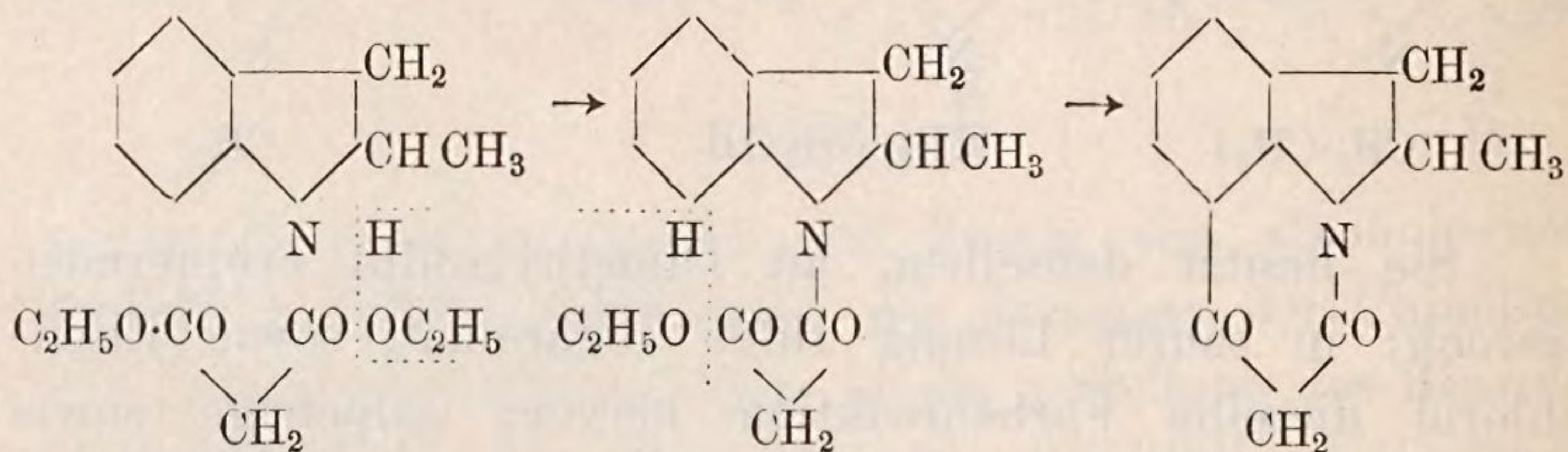
Leicht gelingt die Kondensation mit Malonsäureester. Auch hier geht die Vereinigung der Komponenten unter Alkoholaustritt, wie bei dem T. H. Chinolin,³⁾ ohne besonderes Kondensationsmittel durch blosses Erhitzen vor sich, auch hier in zwei deutlich getrennten Phasen, indem bei niedriger Temperatur erst ein Molekül Alkohol abgespalten

1) Reissert, Ber. 25, 1190.

2) „ Ber. 24, 845.

3) „ Ber. 25, 1193.

wird, unter Bildung eines Anilids, bei stärkerem Erhitzen dann unter Schliessung des Rings das zweite:

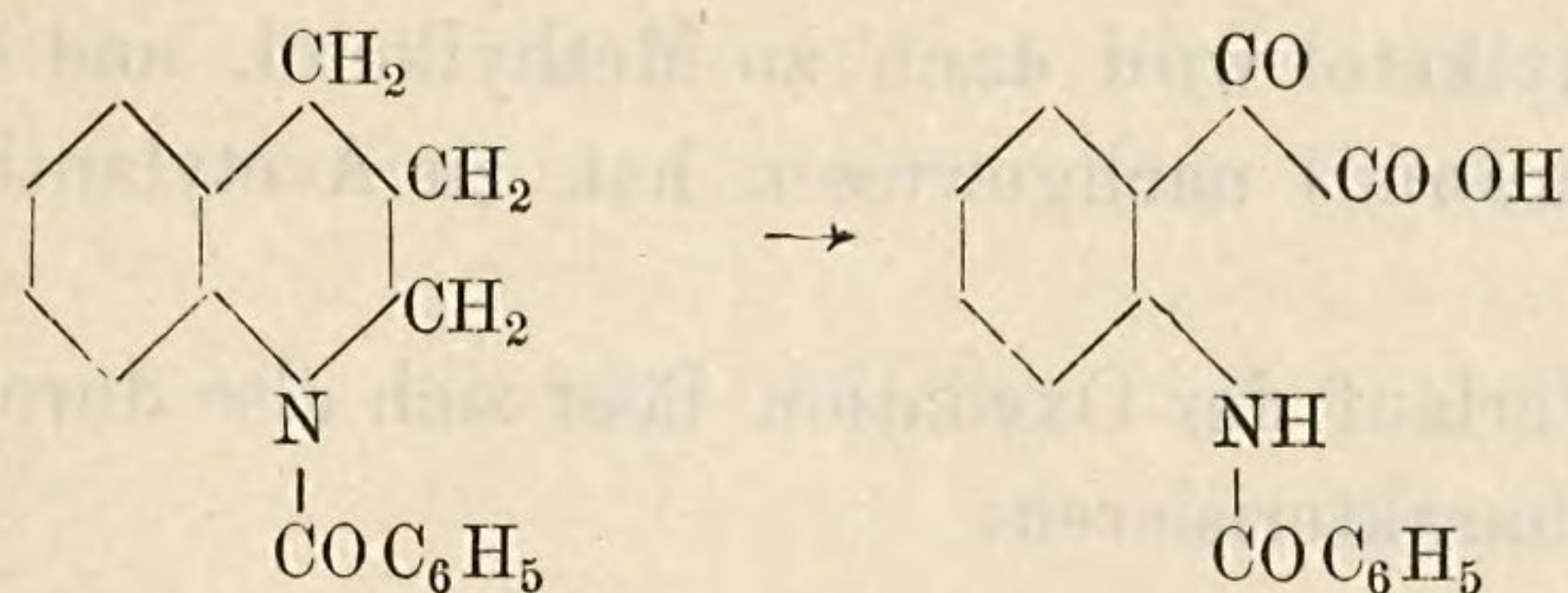


Das Zwischenprodukt liess sich isolieren und durch Einschliessen mit conc. Salzsäure im Rohr leicht in das zweite Kondensationsprodukt überführen. Letzteres ist seinem Analogon in der Chinolinreihe, dem Reissert'schen Ketoxylolin, in hohem Grade ähnlich. Es teilt mit diesem die Unlöslichkeit in fast allen gebräuchlichen Solventien und den hohen Schmelzpunkt (298°); es besitzt ferner, wie jenes, einen schwach basischen und gleichzeitig schwach sauren, phenolartigen Charakter, bildet daher mit Mineralsäuren (unbeständige) Salze und löst sich andererseits leicht in kaustischem und selbst kohlensaurem Alkali.

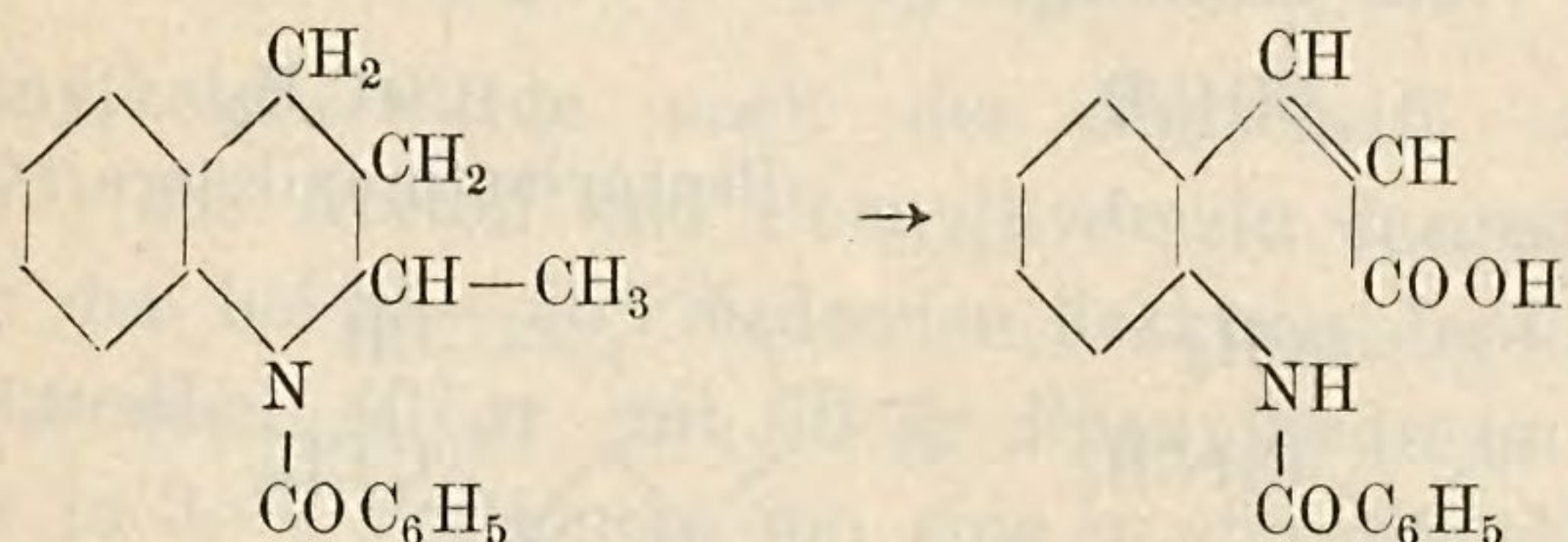
Analog ist das Verhalten gegen salpetrige Säure. Es bildet sich — wie dort — neben einem blaugrünen Farbstoff eine in roten Nadeln krystallisierende Nitrosoverbindung, welche von Alkalien mit schön grüner Farbe gelöst wird. Die Substanz lässt sich leicht mit alkalischem Diazobenzol kombinieren, eine Eigenschaft, welche dem Anilid fehlt; mit Eisenchlorid dagegen giebt sie keine Färbung, wohl aber das Anilid.

Ein von dem T. H. Chinolin abweichendes Verhalten zeigte Hydroketol in Form seiner Benzoylverbindung bei der Oxydation: Schotten¹⁾ erhielt aus Benzoyltetrahydrochinolin bei der Oxydation mit heisser, alkalischer Permanganatlösung Benzoylisatinsäure:

1) Ber. 24, 772.



Walter¹⁾ unter denselben Bedingungen aus Benzoyltetrahydrochinaldin neben Benzoylanthranilsäure hauptsächlich Benzoyl-o-amidophenylacrylsäure:



Im vorliegenden Falle, welcher entsprechend die Bildung von etwa Benzoyl-o-amidophenyllessigsäure hätte erwarten lassen, entstand jedoch ausser geringen Mengen Methylketol, Acetylanthranilsäure, Benzamid und Benzoësäure, der Hauptmenge nach Benzoylanthranilsäure und Oxalsäure. Es fand also auch Sprengung des durch den Hydrierungsprozess „geschwächten“ N-haltigen Ringes statt;²⁾ aber die Neigung der =CH·CH₃-gruppe, sich als Oxalsäure abzuspalten, scheint zu gross zu sein, als dass sie die Bildung einer substituierten Amidophenyllessigsäure zugelassen hätte.

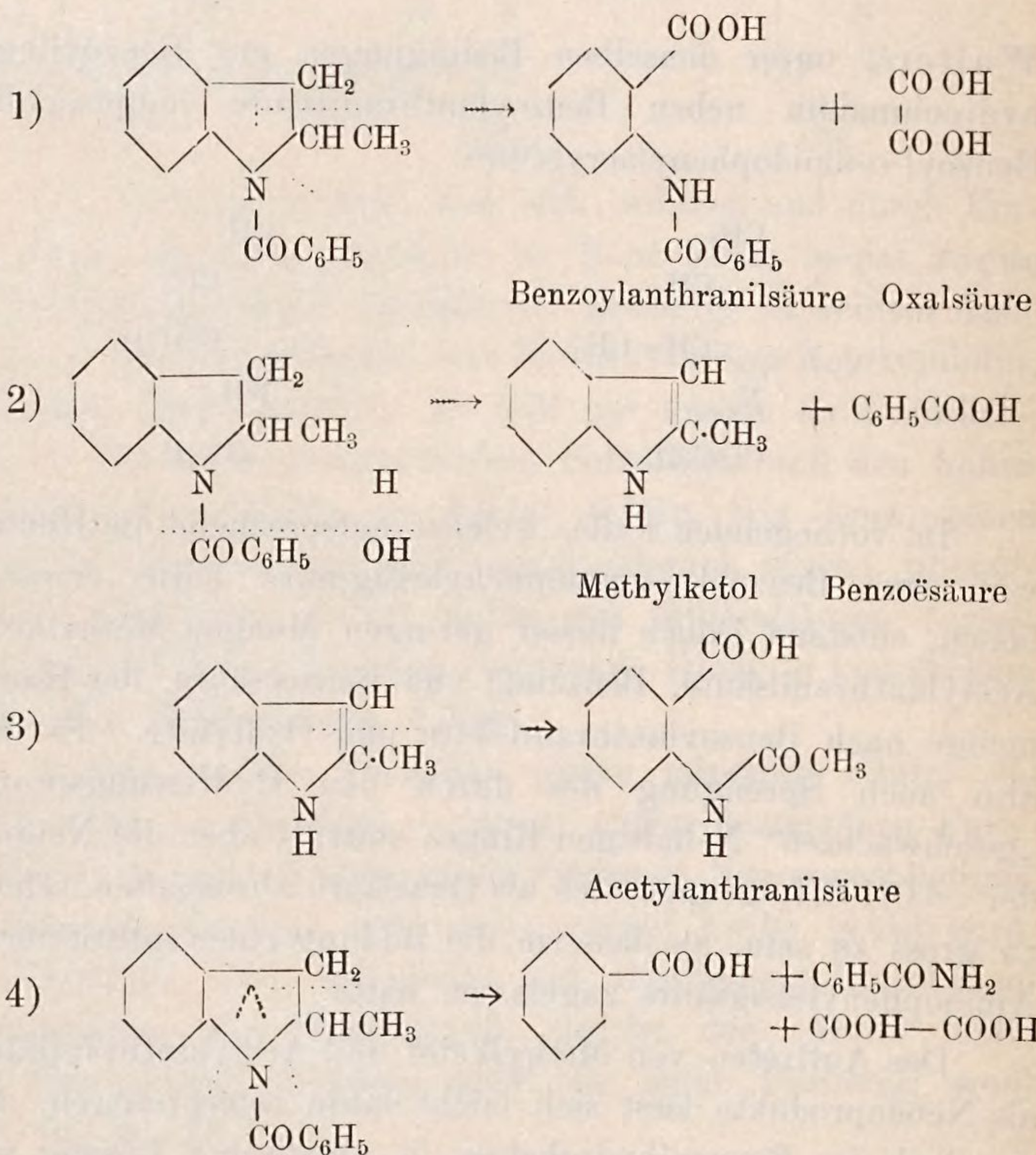
Das Auftreten von Methylketol und Acetylanthranilsäure als Nebenprodukte lässt sich leicht dahin interpretieren, dass ein Teil des Benzoylhydroketols in alkalischer Lösung verseift wurde zu Benzoësäure und Hydroketol. Erleidet doch eine ätherische Lösung von Benzoylhydroketol bei längerem Stehen über Aetzkali schon in der Kälte dieselbe Spaltung.

1) Ber. 25, 1261.

2) v. Miller, Ber. 24, 1903.

Hydromethylketol wird dann zu Methylketol, und dieses, wie schon Jackson¹⁾ nachgewiesen hat, zu Acetylanthranilsäure oxydiert.

Der Verlauf der Oxydation lässt sich also durch folgende Symbole charakterisieren:



1) Ber. 14, 883.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Methylketol wurde nach der Vorschrift von Emil Fischer¹⁾ aus Aceton und Phenylhydrazin dargestellt.

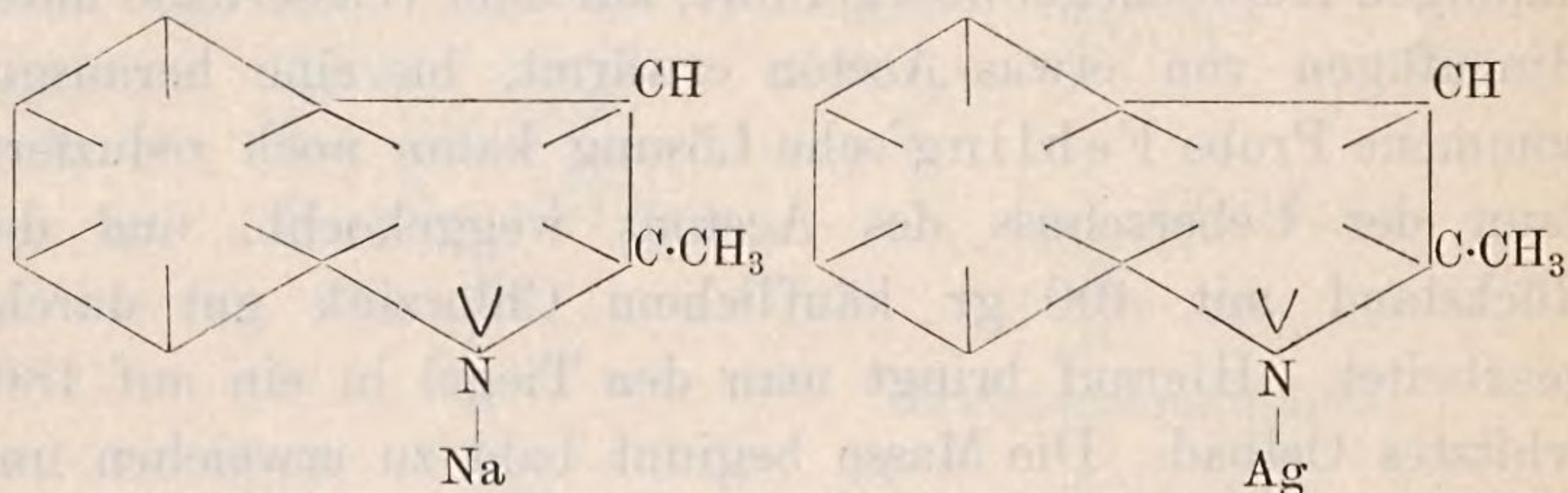
Von der bei 55—56° siedenden Fraktion des käuflichen Acetons wurden 40 gr mit 60 gr Phenylhydrazin versetzt, und zwar in 3—4 Portionen, um eine zu stürmische Reaktion zu vermeiden. Das durch Abscheidung reichlicher Mengen Wasser getrübe Reaktionsprodukt wurde dann in einen geräumigen Kupfertiegel übergeführt, auf dem Wasserbade unter Hinzufügen von etwas Aceton erwärmt, bis eine herausgenommene Probe Fehling'sche Lösung kaum noch reduziert, dann der Ueberschuss des Acetons weggekocht, und der Rückstand mit 400 gr käuflichem Chlorzink gut durchgearbeitet. Hierauf bringt man den Tiegel in ein auf 180° erhitztes Oelbad. Die Masse beginnt bald zu erweichen und nach 5—8 Minuten sich am Rand unter Dampfentwicklung schwarz zu färben. Entfernt man jetzt den Tiegel aus dem Bade, so vollendet sich die Reaktion ohne weitere, äussere Wärmezufuhr unter heftigem Blasenwerfen in kurzer Zeit von selbst. Den heissen dünnflüssigen Tiegelinhalt giesse man dann zweckmässig in eine eiserne Pfanne, in welcher er unter Umrühren beim Erkalten zu harten, schwarzbraunen Klumpen erstarrt. In dieser Form lässt sich das Reaktionsprodukt bequem und ohne Verlust in einen Rundkolben

1) Ann. 236, 126.

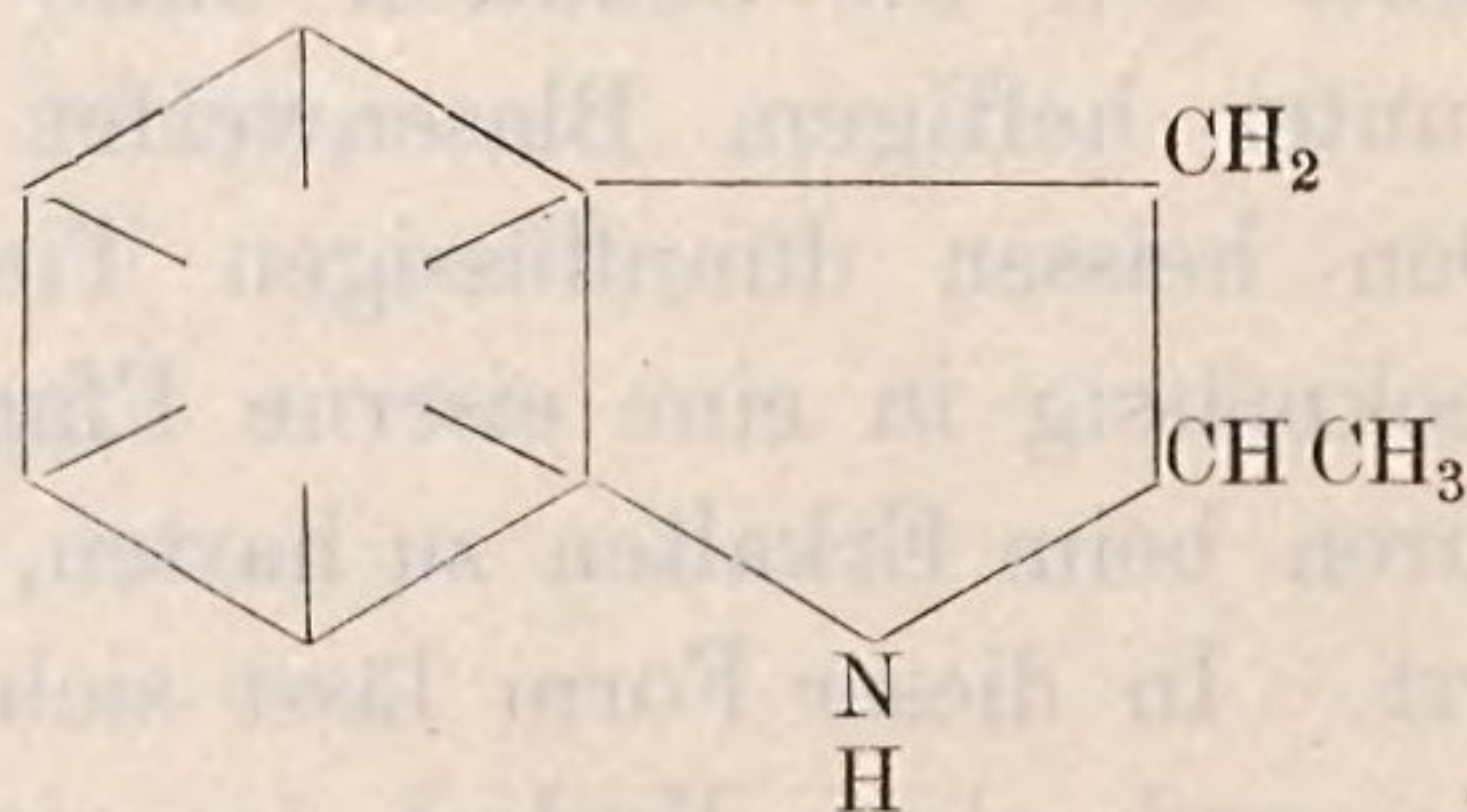
überführen. Beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf geht Methylketol leicht und in reichlicher Menge als schwach gelb gefärbtes Oel über, welches in Kühler und Vorlege kristallinisch erstarrt. Das so gewonnene, abfiltrierte Produkt schmolz bei $56-57^{\circ}$ und war für die Weiterverarbeitung genügend rein. Aus dem Filtrat liess sich durch Ausalzen und Ausäthern noch eine geringe Menge erhalten.

Die Ausbeute betrug aus 210° Phenylhydrazin 159 gr Methylketol d. h. 62 % der Theorie.

Die Substanz, deren Eigenschaften bereits¹⁾ ausführlich beschrieben sind, bildet in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium eine Na-Verbindung von der Formel $C_9H_8N \cdot Na$; Silbernitrat fällt aus einer alkoholischen Lösung derselben das Silbersalz zunächst weiss aus. Dieses ist jedoch sehr unbeständig und schwärzt sich bald unter Zersetzung und Abscheidung metallischen Silbers, sodass es nicht analysiert werden konnte.



Dihydromethylketol.



1) Ber. 13, 188 und 14, 879.

Die Reduktion des Methylketols wurde nach der Vorschrift von Jackson¹⁾ in der Weise vorgenommen, dass 15 gr in einem $\frac{1}{2}$ l-Kolben in ca 150 gr konzentrierter Salzsäure heiss gelöst, am Rückflusskühler über freier Flamme erhitzt und solange portionenweise mit granuliertem Zinn versetzt wurden, bis die anfangs dunkelrote Lösung nahezu entfärbt war und keine Fichtenspanreaktion mehr gab. In der Regel genügten 20—25 gr Zinn und $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen. Beim Erkalten des Kolbens schied sich das Zinndoppelsalz in schönen, seidenglänzenden Nadeln ab. Es wurde von der Mutterlauge getrennt und beide, nach Vereinigung mehrerer derartiger Portionen und nach dem Uebersättigen mit Alkali, mit Wasserdampf behandelt. Dabei ging die Base leicht mit den Dämpfen über und wurde auf die übliche Weise durch Ausäthern gewonnen.

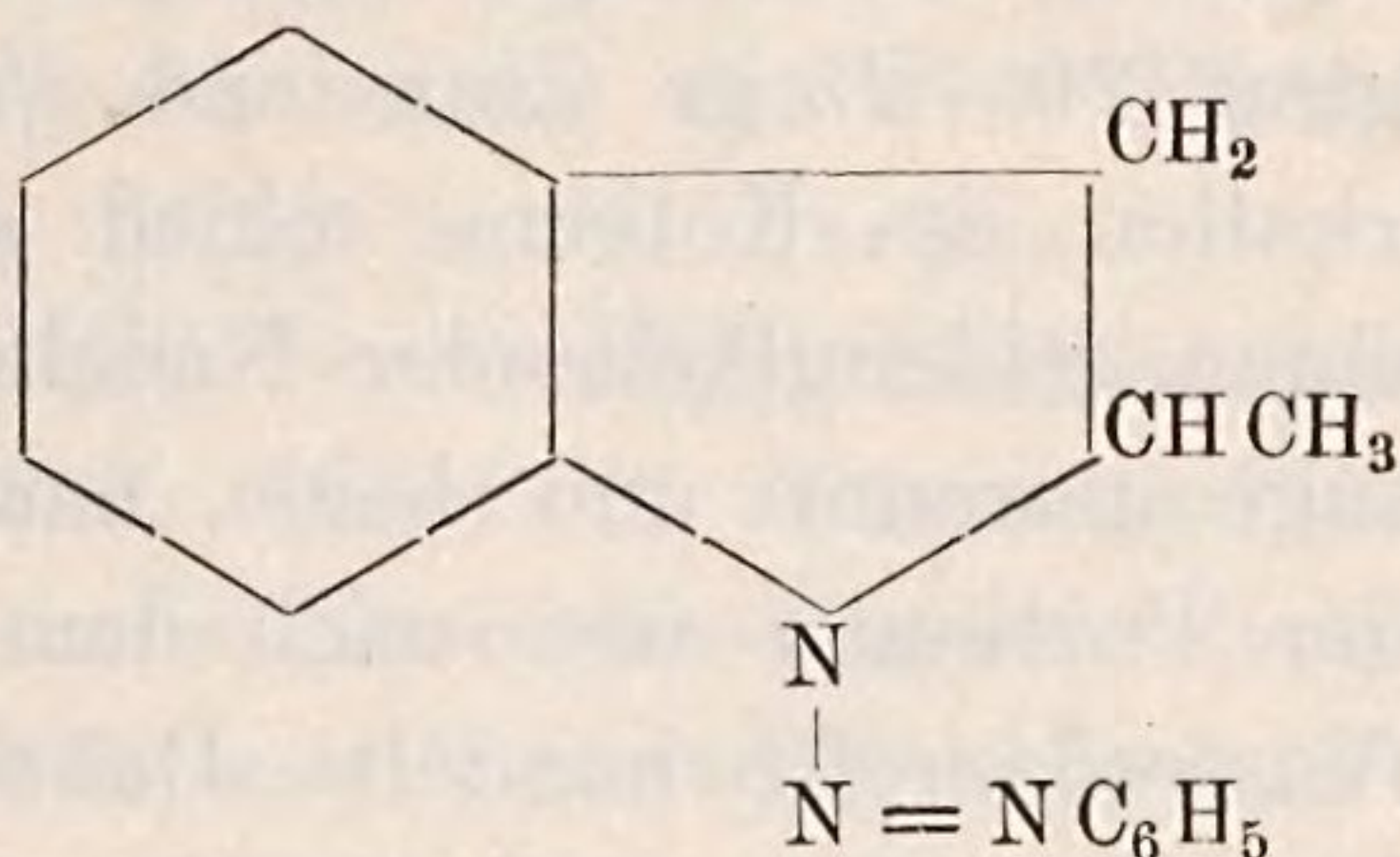
Beim Fraktionnieren ging die Hauptmenge des Hydroketols bei 223—227° und einem Druck von 716 mm²⁾ als farbloses Oel rein über. Die Ausbeute betrug aus 100 gr Methylketol, 92 gr Hydrobase vom Siedepunkt 223—230°.

1) Ber. 14, 883.

2) Max Wenzing, Ann. 239, 247.

I. Einwirkung von Diazosalzen auf Hydroketol. *)

1. Diazoamidohydromethylketol.



2 gr Anilin werden in 5 gr conc. Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und mit der üblichen Vorsicht mit 1,6 gr Natriumnitrit diazotiert; dazu giesse man eine Lösung von 12 gr essigsaurem Natron in 50 gr Wasser und trage das Ganze unter guter Kühlung und fortgesetztem Umrühren in 2,95 gr Hydroketol — suspendiert in Wasser — ein. Bald beginnt die Abscheidung eines gelben, halbfesten, an den Wänden des Becherglases haftenden Oels, welches nach zwei-stündigem Stehen mit Aether aufgenommen und getrocknet wird. Beim Verdunsten der eingeeengten ätherischen Lösung scheidet sich die Diazoamido-Verbindung in Kristallen ab. Man erhält sie beim Umkristallisieren aus Ligroin in langen, harten, gelblichen, glasglänzenden Prismen, welche bei 51,5° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung gab stimmende Werte:

0,1757 gr Substanz lieferten 28,5 ccm N bei $t = 16,8^{\circ}$
und $B = 721$ mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3$

N = 17,76

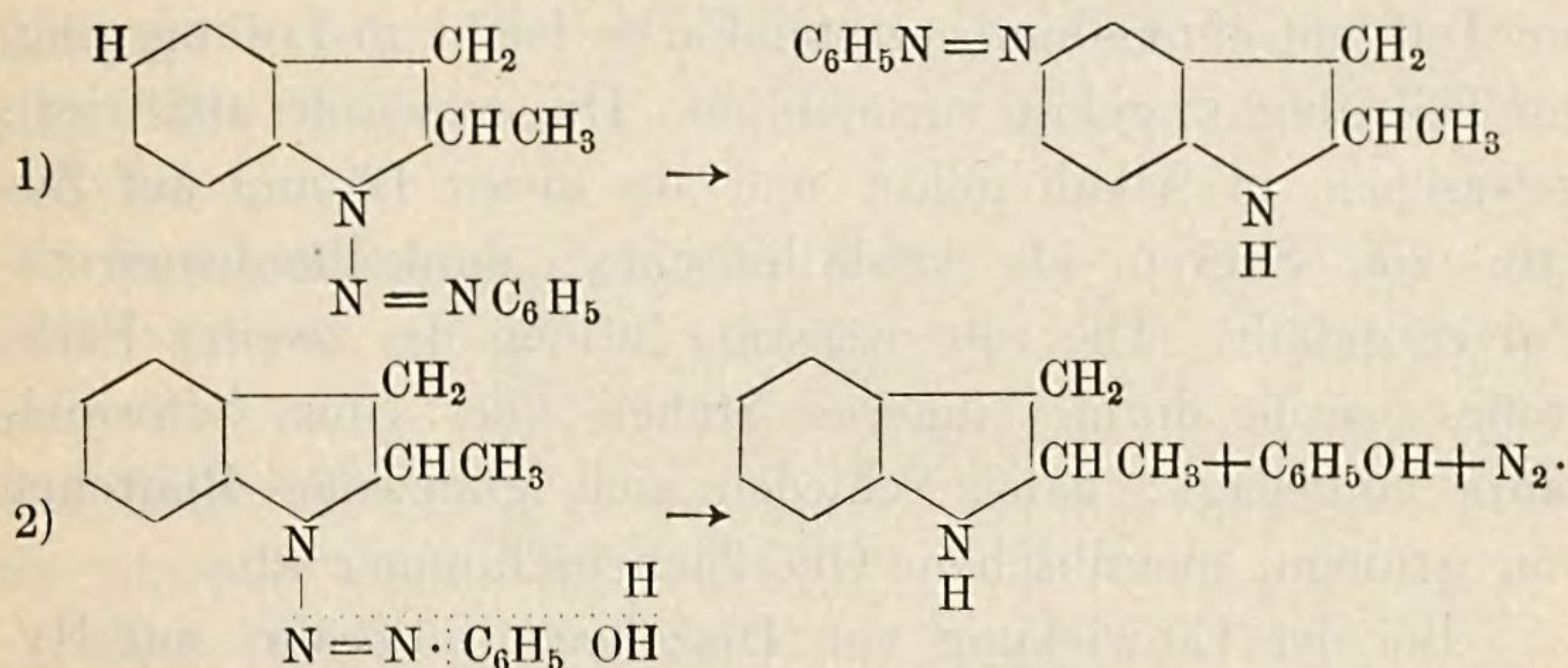
gefunden

N = 17,83

*) Nach unveröffentlichten Untersuchungen von E. A. Zumbro.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, unlöslich in Wasser.

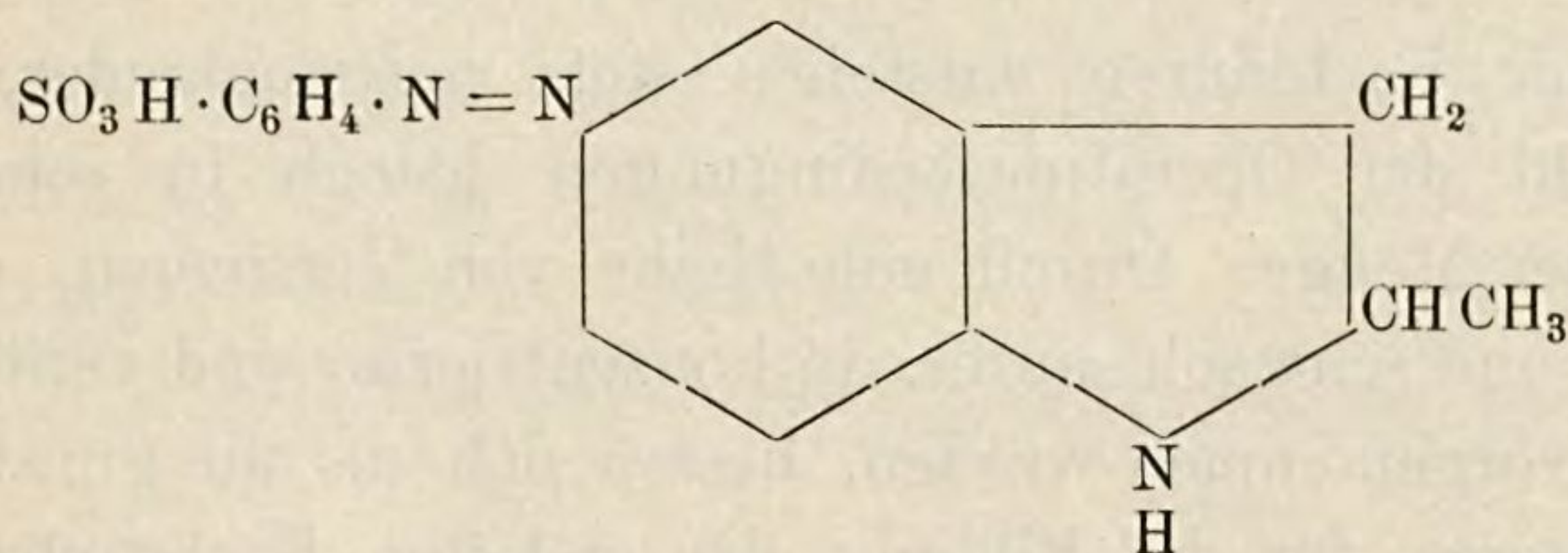
Sie besitzt alle Eigenschaften einer Diazoamidoverbindung: Eine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Säuren dunkelhimbeerrot unter Bildung des isomeren Azofarbstoffes. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren verwandelt sich ein Teil in den Azofarbstoff, der andere zersetzt sich normal zu Stickstoff, Phenol und Hydroketol.



Eine Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von α -Naphthylamin violett gefärbt, analog dem Verhalten des entsprechenden T. H. Chinolinderivates.

Beim Schmelzen mit Resorzin tritt Rotfärbung auf, unter Bildung eines Azofarbstoffs.

2. Hydromethylketol-p-azobenzolsulfosäure.



2 gr Hydroketol wurden in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas übersättigt, das salzsaure Salz filtriert, in Wasser gelöst und zu 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure — suspendiert

in viel Wasser — unter guter Kühlung und häufigem Umrühren allmählich zugesetzt. Die Sulfosäure löste sich bald, die Flüssigkeit nahm eine tief himbeerrote Farbe an, und nach einiger Zeit begann die Abscheidung harziger Massen, welche nach längerem Stehen kristallinisch erstarrten. Die Reaktion war von einer beträchtlichen Gasentwicklung begleitet. Bei dem Versuche, das filtrierte kristallinische Produkt aus Wasser umzukristallisieren, stellte sich heraus, dass ein Teil mit dunkelhimbeerroter Farbe leicht in Lösung ging, ein Teil aber ungelöst zurückblieb. Dieser wurde abfiltriert, gewaschen, in Alkali gelöst und aus dieser Lösung auf Zusatz von Säuren als kristallinisches, dunkelbordeauxrotes Pulver gefällt. Die rote wässrige Lösung des zweiten Farbstoffes wurde durch längeres Stehen über conc. Schwefelsäure eingeeengt; dabei schieden sich glänzende Blättchen von grünem, metallischem Oberflächenschimmer ab.

Bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Hydroketol in mineralsaurer Lösung entstehen nebeneinander zwei Farbsäuren. Da beide beim Kochen mit verdünnten Säuren keine Gasentwicklung zeigten, die Bildung einer Diazoamidoverbindung also ausgeschlossen ist, und da sie bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure beide dasselbe Spaltungsprodukt lieferten, lag die Vermutung nahe, sie für physikalisch isomere p-Azohydroketolbenzolsulfosäure zu halten.

Beide Farbsäuren entstehen stets nebeneinander, nach der Wahl der Operationsbedingungen jedoch in sehr verschiedener Menge. Durch eine Reihe von Versuchen, welche in stark und schwach saurer, in konzentrierter und verdünnter Lösung vorgenommen wurden, liessen sich als die günstigsten Bedingungen für die Bildung des violetten Farbstoffes feststellen: Anwendung der freien Base in konzentrierter Lösung; für die grüne Farbsäure: geringer Ueberschuss von Mineralsäuren und starke Verdünnung.

a) Violetter Farbstoff.

Diazobenzolsulfosäure wird mit 7 Teilen Wasser gut verrührt, und unter Kühlung und stetigem Umrühren mit 1 Mol. Hydroketol versetzt. Nach 2 Stunden hat sich eine halbfeste, theerige Masse abgeschieden, welche allmählich dicker wird, sich zusammenballt und beim Reiben kristallinisch erstarrt. Sie besteht hauptsächlich aus violetter Farbsäure; nebenbei scheidet sich auch eine geringe Menge grünen Farbstoffs ab, welcher jedoch beim Umrühren leicht in Lösung geht. Die Reaktion ist nur von geringer Gasentwicklung begleitet.

Das Reaktionsprodukt wird filtriert, zur Entfernung der letzten Spuren des grünen Farbstoffs mit Wasser gewaschen, dann mit wenig Wasser ausgekocht, um die überschüssige Diazobenzolsulfosäure in Lösung zu bringen und schliesslich aus heissem Alkohol umkristallisiert.

Man erhält so die Säure in kurzen, dunkelvioletten Nadeln, welche bei 260° noch nicht schmelzen.

Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser und in Alkohol mit orangeroter Farbe, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin.

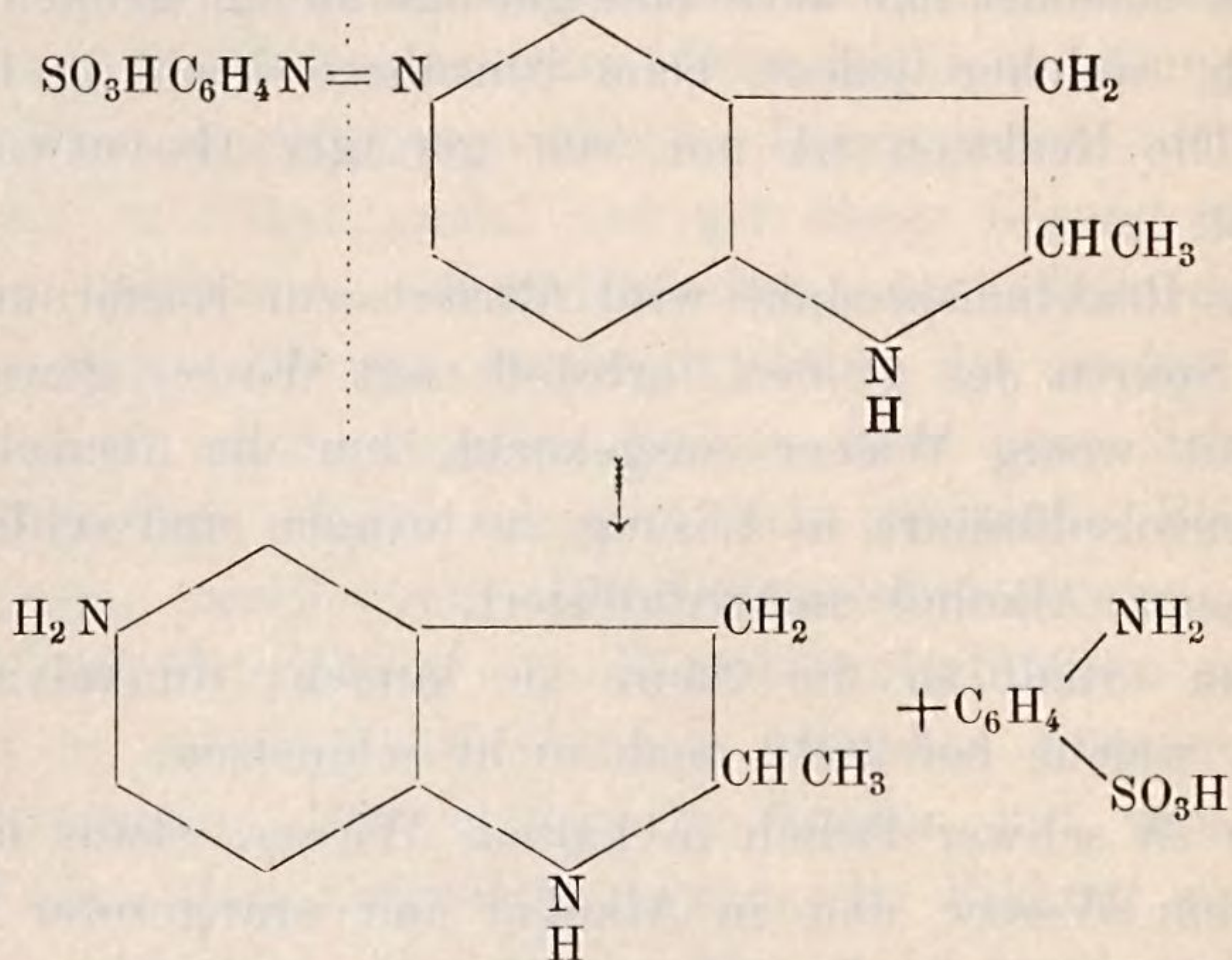
Alkalien lösen sie leicht auf; Kochsalz fällt daraus das Natronsalz in kristallinen, hellorangelben Flocken, aus deren wässriger Lösung Mineralsäuren den Farbstoff als kristallinisches, nach dem Trocknen bordeauxrotes Pulver wieder abscheiden. In conc. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit dunkelkirschroter Farbe. Wolle und Seide wird im sauren Bade hübsch rot gefärbt.

Eine Elementaranalyse des Farbstoffs lieferte stimmende Werte:

1. 0,1888 gr Subst. gaben 0,3921 gr CO_2 und 0,0845 gr H_2O
0,1192 gr „ liefert. 14,1 ccm N bei $t=18^{\circ}$ u. $B=717$ mm
2. 0,1161 gr „ liefert. 14 ccm N bei $t=15^{\circ}$ u. $B=719$ mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3SO_3$:	gefunden: I.	II.
C = 56,78 %	C = 56,64	—
H = 4,74 %	H = 4,96	—
N = 13,25 %	N = 12,88	13,34

Bei der Reduktion des Farbstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht eine Amidobase vom Schmelzpunkt ca 90°, welche alle typischen Reaktionen eines p-Phenylendiamins zeigt:



b) Grüner Farbstoff.

Diazobenzolsulfosäure wird mit 25 Teilen Wasser fein verrieben und mit 1 Mol. Hydroketol, gelöst in etwas mehr als 1 Mol. Salzsäure und 5 Teilen Wasser, unter guter Kühlung und fortgesetztem Rühren allmählich versetzt. Nach 12 Stunden filtriere man von den geringen Mengen violetter Farbsäure ab und fälle das Filtrat mit Kochsalz, nachdem man vorher zweckmässig die freie Säure mit Natriumacetat abgestumpft hat. Mit dem grünen Farbstoff scheidet sich gleichzeitig etwas unzersetztes Hydroketol ab; zur Entfernung des letzteren nimmt man mit wenig Alkali auf, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt nach dem Abstumpfen der

Natronlauge mit Salzsäure den Farbstoff wiederum mit Kochsalz. Er scheidet sich als theerige Masse ab, welche nach dem Abfiltrieren beim Streichen auf Thon kristallinisch wird und einen grünen, metallischen Reflex annimmt. Die auf solche Weise dargestellte Farbsäure enthält stets etwas Kochsalz, von dem sie nicht zu trennen ist, da die Lösungsverhältnisse in Wasser nahezu die gleichen sind.

Zur Analyse wurde daher die als Nebenprodukt bei der Darstellung des violetten Farbstoffs gewonnene Farbsäure verwandt, welche aus ihrer wässrigen Lösung bei längerem Stehen über conc. Schwefelsäure sich als dünner Ueberzug auf der Oberfläche und an den Wandungen des Gefäßes abschied und so rein erhalten wurde.

Analyse:

- I. 0,1730 gr Substanz gaben 0,0816 gr H_2O u. 0,3592 gr CO_2
 II. 0,1513 gr „ „ 0,0703 gr H_2O u. 0,3154 gr CO_2

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3SO_3$	gefunden I.	II.
C = 56,78 %	C = 56,62	56,85
H = 4,74 %	H = 5,24	5,16

Die Substanz besitzt grünen metallischen Reflex und hinterlässt beim Streichen auf porösen Thon einen roten Strich. Sie ist in Wasser leicht, wie Kochsalz, löslich; unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Solventien.

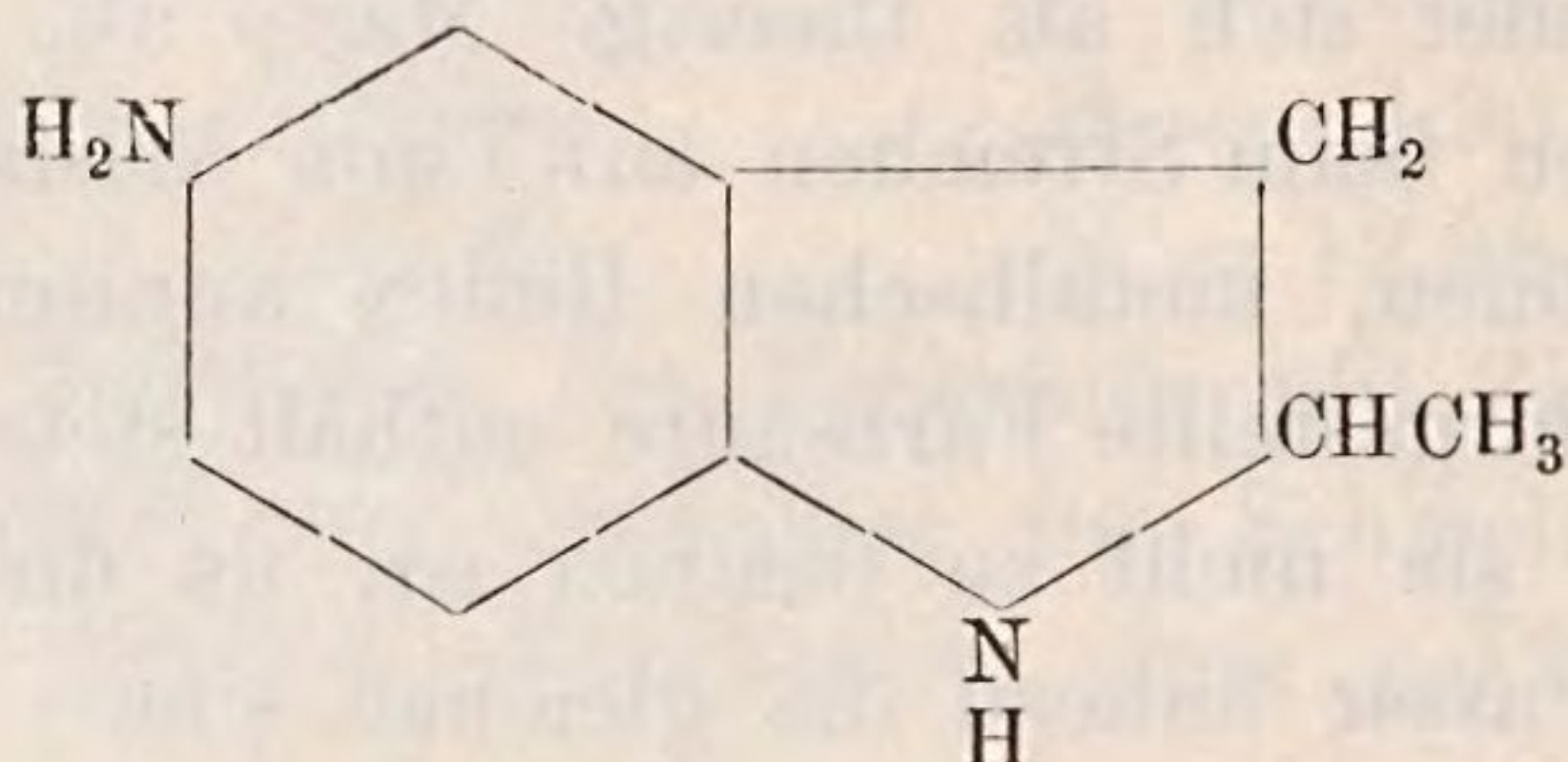
Beim Kochen mit Alkohol färbt sie sich braunrot; an der Luft geht die Farbe wieder in grün über.

Alkalien lösen die Farbsäure leicht auf, mit rötlicher Farbe; ihre Lösung in conc. Schwefelsäure ist dunkelkirschrot.

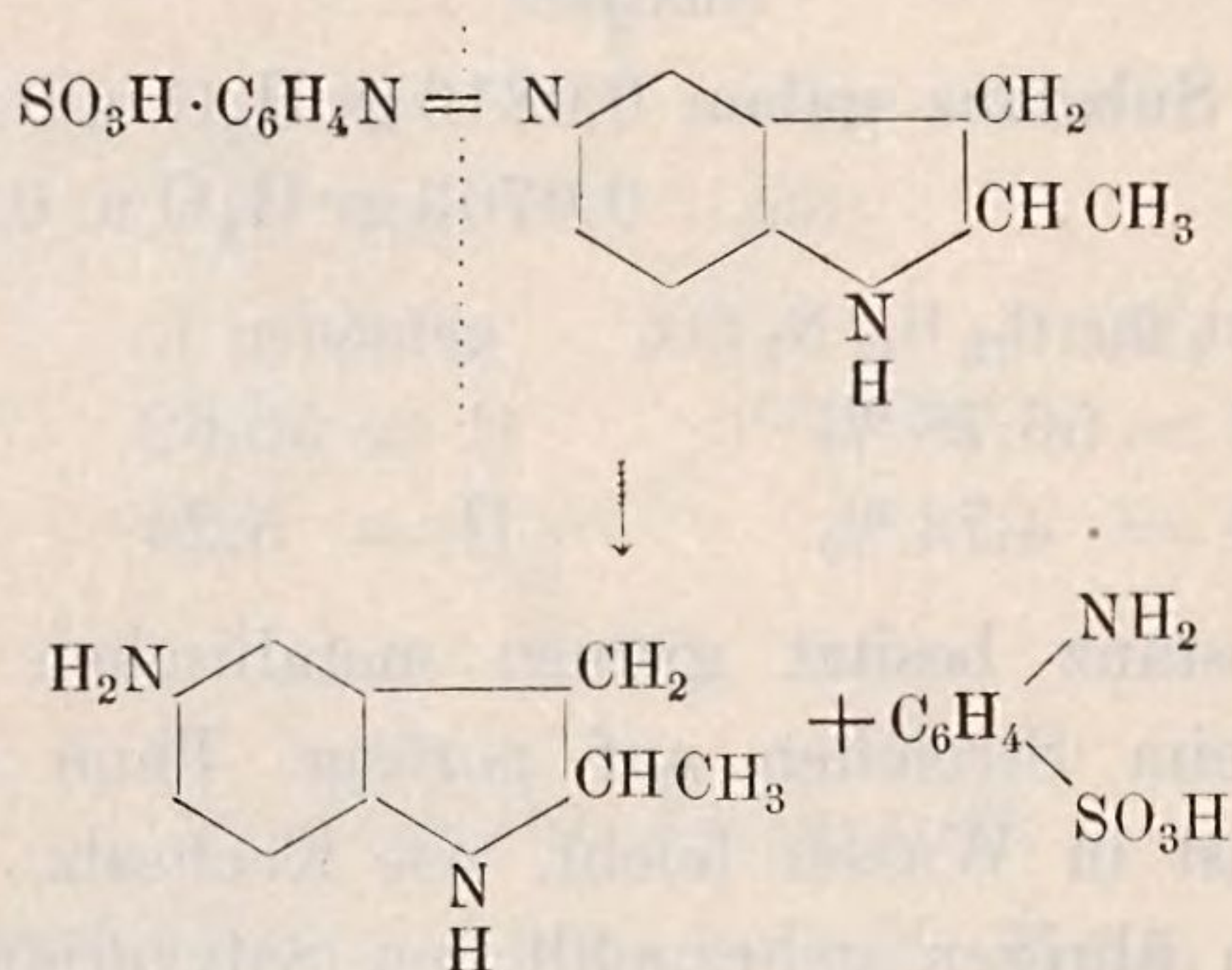
Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein Diamin, welches mit dem aus dem violetten Farbstoff dargestellten identisch ist.

Danach scheinen die beiden Farbsäuren physikalisch isomer zu sein.

3. p-Amidohydromethylketol.



Zur Darstellung der Amidobase löse man violetten Farbstoff heiss in conc. Salzsäure und setze Zinnchlorür in kleinen Portionen zu, bis die rote Farbe in braun umschlägt und ein weiterer Zusatz von Zinnchlorür keine Farbenveränderung mehr hervorruft. Der Farbstoff erleidet dabei eine Spaltung in Sulfanilsäure und p-Amidohydroketol:



Die erkaltete Lösung übersättigt man mit Natronlauge und zieht schnell und häufig mit Aether aus, weil die Amidobase in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Den ätherischen Auszug trocknet man über Aetzkali, entfernt den grössten Teil des Lösungsmittels durch Destillation und lässt den Rest an der Luft verdunsten. Von den sich abscheidenden Kristallen nehme man die reinsten mit wenig warmem Benzol auf und lasse die Lösung freiwillig verdunsten. Auf diese Weise erhält man die Base in glasglänzenden, zu Büscheln gruppierten, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 93,5°.

Im unreinen Zustande ist die Substanz ziemlich unbeständig; sie zersetzt sich bald unter Bildung schwarzer, erdiger Produkte. Es ist daher zweckmässig, zur Darstellung reinen Farbstoff zu verwenden und sämtliche Operationen möglichst rasch auszuführen.

Die Eigenschaften des Körpers werden später näher angegeben.

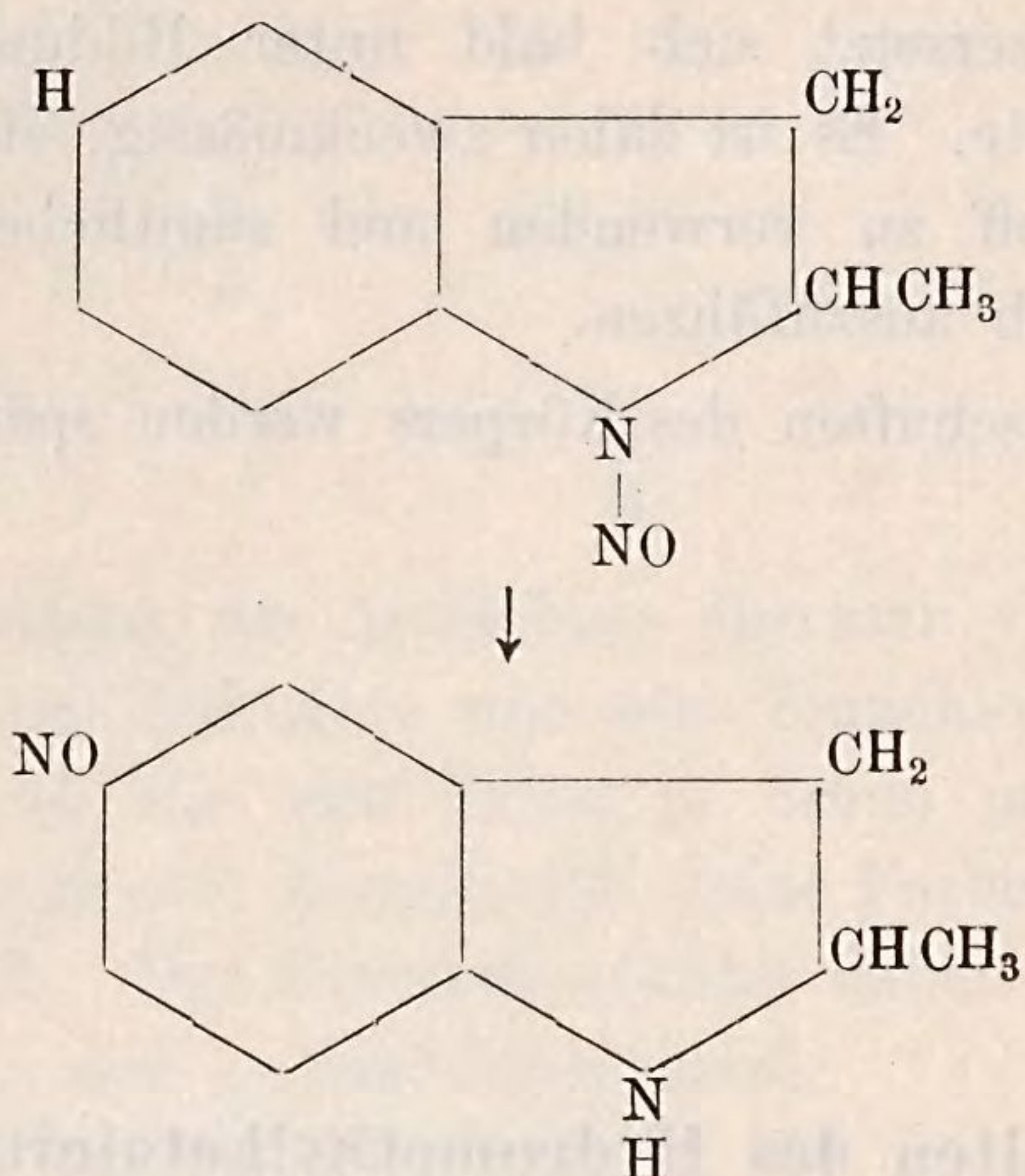
II. Verhalten des Hydromethylketolnitrosamins gegen alkoholische Salzsäure.

Das Nitrosamin wurde nach Jackson's Vorschrift¹⁾ in der Weise dargestellt, dass eine schwach salzsaure, wässrige Lösung von Hydroketol mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, das sich abscheidende, dunkel gefärbte Oel mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdunsten des Lösungsmittels in wenig heissem Ligroin gelöst wurde. Beim Verdunsten schieden sich grosse, rotbraun gefärbte, kompakte Kristalle, mitunter auch bernsteingelbe, lange Prismen ab, welche den von Jackson angegebenen Schmelzpunkt 55° zeigten.

Verwendet man zur Lösung der Base statt Salzsäure Schwefelsäure, so fällt auf Zusatz von Nitrit das Nitrosamin in der Regel gleich fest aus und ist nach dem Absaugen und Auswaschen für die meisten Zwecke genügend rein.

1) Ber. 14, 884.

Umlagerung in p-Nitrosohydroketol.



Die Versuche, welche in diesem Sinne mit alkoholischer Salzsäure angestellt wurden, stiessen anfangs auf Schwierigkeiten. Löst man Nitrosamin in wenig absol. Alkohol und setzt dann tropfenweise das gleiche Volumen absolut-alkoholischer Salzsäure hinzu, so färbt sich die hellgelbe Flüssigkeit fast augenblicklich dunkelrot; nach längerem Stehen wird dieselbe dicker und scheidet eine schwammige, dunkle Masse ab, welche auf Thon gestrichen zu einem schwarzen zerfliesslichen Harz sich verdickt.

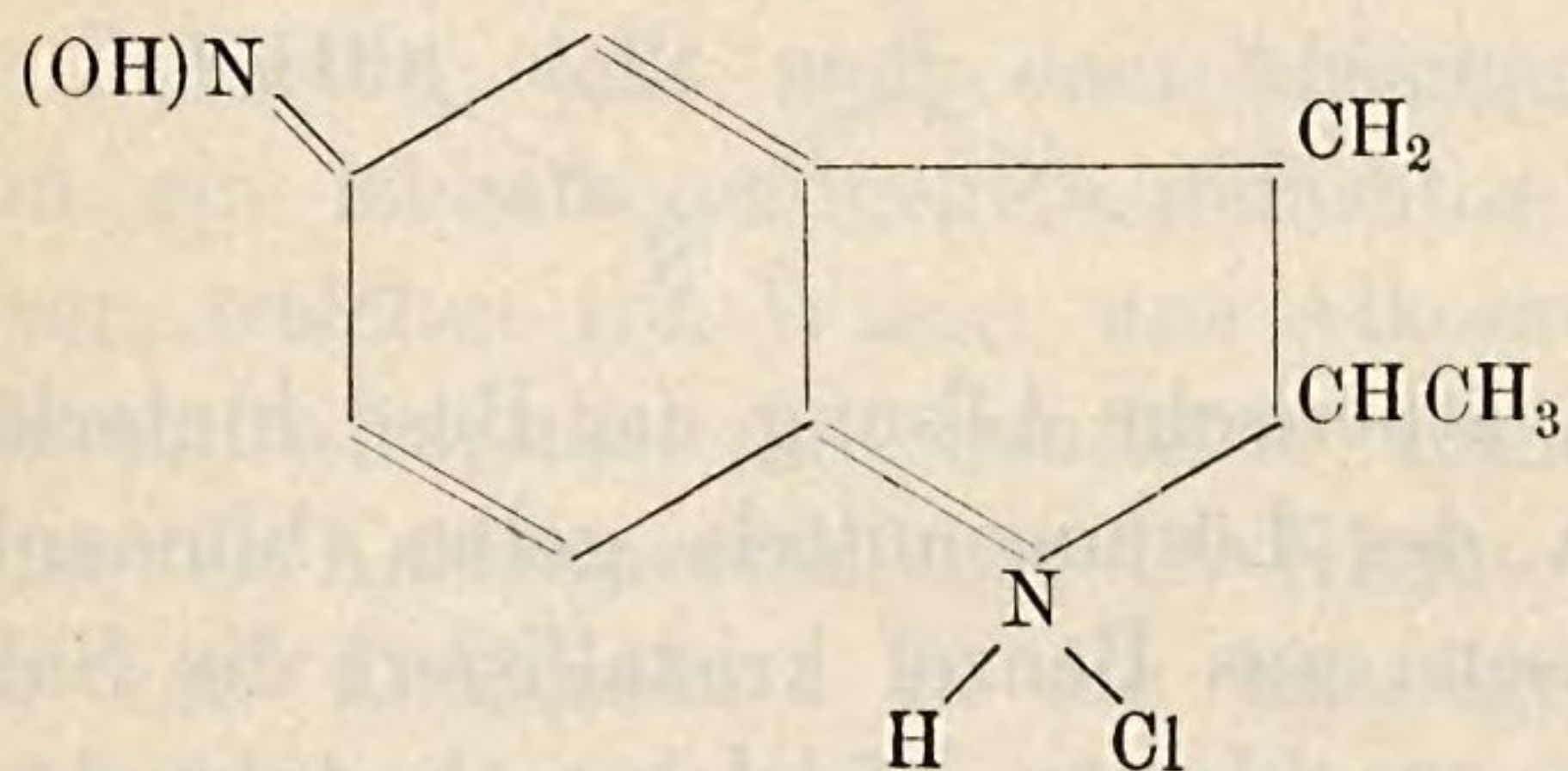
Leicht gelingt die Umlagerung jedoch bei Anwendung von Aether, eine Methode, die schon Fischer und Hepp¹⁾ zu demselben Zweck angewandt haben. Der Aether veranlasst das entstehende salzsaure Salz, sich abzuscheiden, und schützt es so vor der weiteren, zersetzenden Einwirkung der überschüssigen Salzsäure.

Aus einer Reihe von Versuchen erwiesen sich folgende Bedingungen zur Erzielung eines reinen Produkts mit genügender Ausbeute als die günstigsten:

1) Ber. 19, 2991.

Man löse Nitrosamin in 5 Gewichtsteilen trocknen Aethers und füge die dreifache Menge absolut-alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf einmal hinzu; die hellgelbe Lösung färbt sich nach wenigen Augenblicken dunkelrot. Nach etwa einstündigem Stehen beginnen sich dunkelgefärbte, glänzende Kristallmassen abzuscheiden, was man zweckmässig durch Reiben mit dem Glasstabe und Eiskühlung beschleunigt. Die rasch abgesaugten Kristalle werden mit Aether-Alkohol gewaschen, zur Reinigung in wenig warmem Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt.

1. Salzsaures p-Nitrosohydroketol.



scheidet sich dann bald an den Wänden des Gefässes in kleinen, glänzenden, gelbbraunen Kristallen ab.

Beim Erhitzen färben sich dieselben gegen 160° dunkel und schmelzen, schnell erwärmt, bei 168° unter Verpuffen; bei langsamer Steigerung der Temperatur schon bei 165°.

Das Salz ist in Wasser mit hellgelber Farbe spielend leicht löslich, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether.

Im unreinen Zustande ist die Substanz ziemlich unbeständig; auch bei längerer Einwirkung von Salzsäure tritt Zersetzung ein unter Bildung schwarzer, humusartiger Produkte. Es ist daher vorteilhaft, zu ihrer Darstellung möglichst reines Nitrosamin zu verwenden und auch hier alle Operationen schnell auszuführen.

Eine Chlorbestimmung führte zu folgendem Resultat:

0,2180 gr Substanz gaben 0,1552 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_9H_{11}N_2OCl$

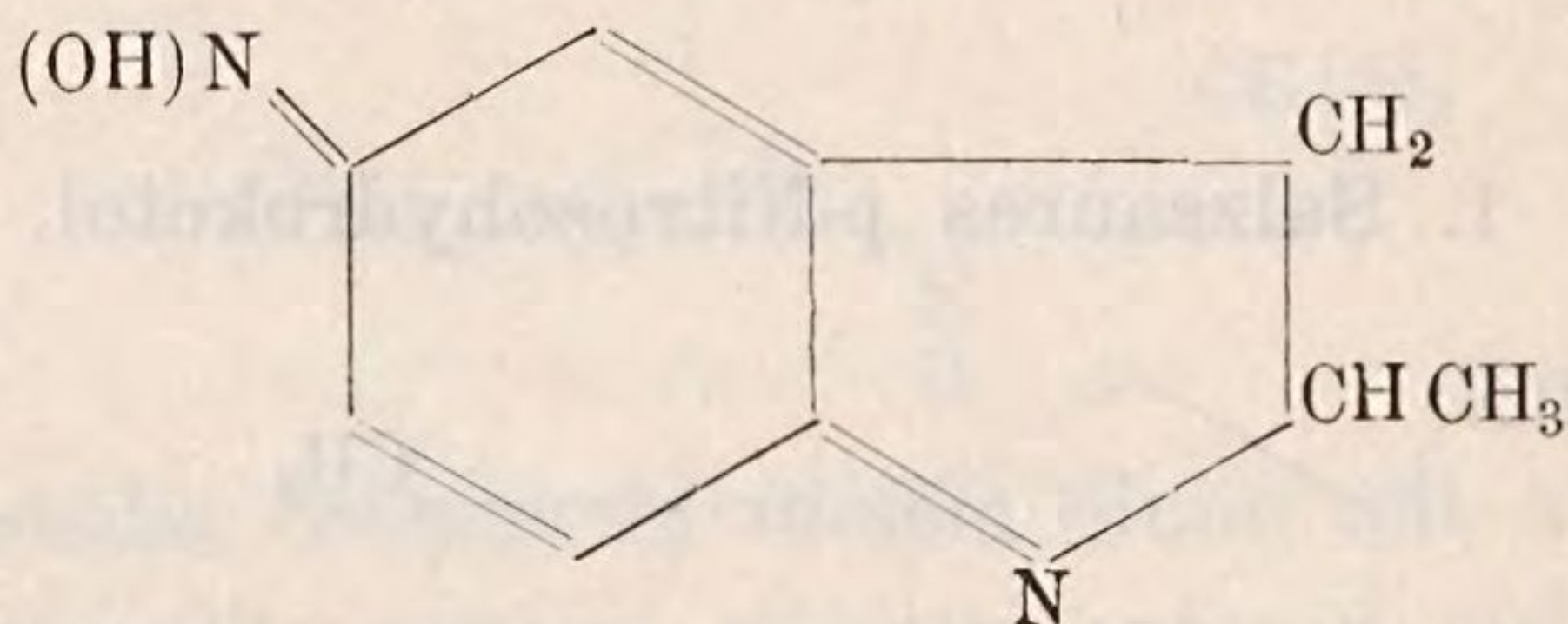
gefunden

Cl = 17,88 %

Cl = 17,61

Eine konzentrierte, wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von NH_3 , NaOH oder CO_3Na_2 dunkelrot, ohne dass die Base sich abscheidet. Aether nimmt aus der mit Soda versetzten wässrigen Lösung die Base mit smaragdgrüner Farbe auf.

p-Nitrosohydroketol.

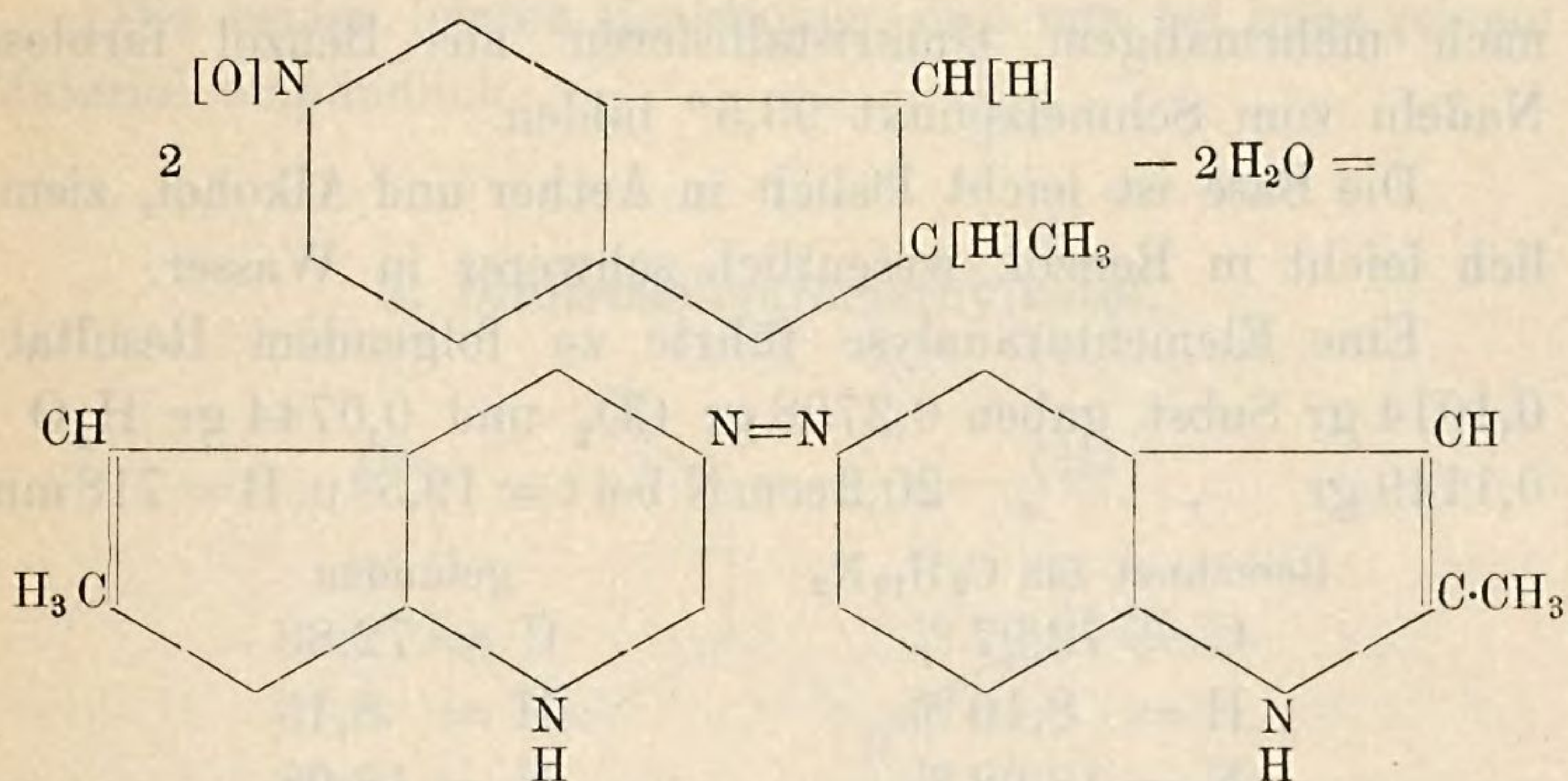


Die grüne, ätherische Lösung der Base hinterlässt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels gelbe, blumenkohlartig verzweigte Massen; aus Benzol kristallisiert die Substanz in gelben, runden, aus kleinen Nadelchen bestehenden Drusen vom Schmelzpunkt 103—105°.

Sie ist in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich, auch Alkohol und Aether nehmen sie leicht, etwas schwerer Benzol mit rein grüner Farbe auf. Sie ist ziemlich unbeständig; schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung tritt unter Rotfärbung Zersetzung ein.

Beim Trocknen der grünen, ätherischen Lösung über Aetzkali trat über Nacht Entfärbung ein, während sich um die Kalistücke dunkelgelbe, schwammige Flocken abschieden.

Die Erwartung, dass unter dem kondensierenden Einfluss des Aetzkali's eine intramolekulare Wasserabspaltung eingetreten sei und durch Zusammentritt zweier Reste sich eine Azoverbindung von der Formel



gebildet habe, ein Vorgang, wie ihn ähnlich Ziegler¹⁾ bei dem p-Nitrosotetrahydrochinolin beobachtete, hat sich nicht bestätigt.

Die Substanz stellt nach dem Absaugen und Trocknen auf Thon ein lebhaft orangegelb gefärbtes, hygroskopisches Pulver vor, welches von Wasser und Alkohol spielend leicht aufgenommen wird, aber unlöslich ist in Aether, Benzol u. s. f.

Es ist die Kaliumverbindung der Nitrosobase. Nach dem Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung nimmt Aether die Base wieder leicht mit grüner Farbe auf.

2. p-Amidohydromethylketol.

Uebergießt man in einem Schälchen Zinn mit der doppelten Menge conc. Salzsäure und trägt nach einiger Zeit eine wässrige Lösung von salzsaurem p-Nitrosohydroketol ein, so tritt sofort Entfärbung ein. Aethert man nun das mit Alkali übersättigte Filtrat aus, so geht die entstandene Amidobase mit schwach blauer Fluorescenz in Lösung.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Trocknen über Aetzkali und Wegdunsten des Lösungsmittels die Base in schwach gelb gefärbten, durchsichtigen Kristallen, welche

1) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1888, pag. 29—31.

nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $93,5^{\circ}$ bilden.

Die Base ist leicht löslich in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, wesentlich schwerer in Wasser.

Eine Elementaranalyse führte zu folgendem Resultat:
 0,1014 gr Subst. gaben 0,2708 gr CO_2 und 0,0744 gr H_2O
 0,1149 gr „ „ 20,2 ccm N bei $t = 19,5^{\circ}$ u. $B = 718$ mm

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$	gefunden
C = 72,97 %	C = 72,83
H = 8,10 %	H = 8,15
N = 18,92 %	N = 18,98

Die Substanz erwies sich identisch mit der aus Hydroketol-p-azobenzolsulfosäure durch Spaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltenen Amidobase und zeigt, als p-Phenylendiamin, folgende charakteristische Farbreaktionen:

1. Eine wässrige Lösung von salzsaurem p-Amidohydroketol giebt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung, welche auf Zusatz von einem Tropfen conc. Salzsäure in smaragdgrün umschlägt, analog dem Verhalten der entsprechenden T. H. Chinolinverbindung.

2. Schwefelwasserstoffwasser und Eisenchlorid rufen Blaufärbung hervor (Methylenblau, Lauth's Violet).

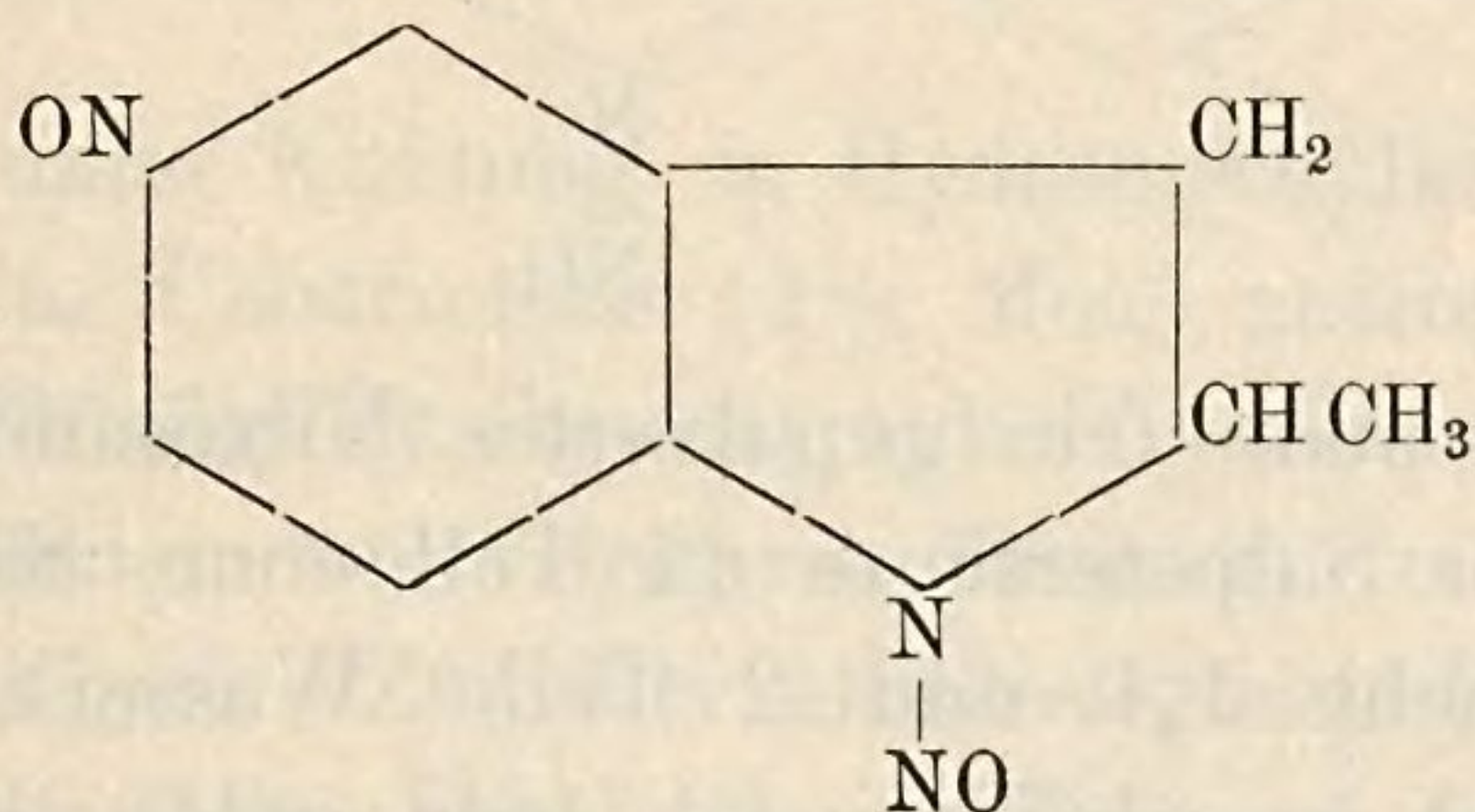
3. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit etwas Natriumacetat, einem Tropfen Essigsäure und salzsaures m-Phenylendiamin, so entsteht mit FeCl_3 Blaufärbung (Toluylenblau), beim Kochen geht die Farbe in ein tiefes Rot (Toluylenrot) über.

4. Die essigsäure Lösung der Base zeigt, bei Gegenwart von salzsaurem Anilin mit Kaliumbichromat oxydiert, die tiefgrüne Indaminfarbe; beim Kochen Farbumschlag in rot (Saffraninreaktion).

5. α -Naphtol ruft in alkalischer Lösung beim Schütteln an der Luft langsam, schneller auf Zusatz von Ferricyan-
kalium Blaufärbung hervor (Indophenol-Bildung).

Die beiden letzten Reaktionen sind nur bei ganz reinem Material empfindlich.

3. Dinitrosohydromethylketol.



Als sekundäre Base vermag das p-Nitrosohydroketol ein Nitrosamin zu bilden.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelrot, trübt sich nach kurzem Stehen und scheidet bald metallglänzende, grüngelbe Blättchen ab.

Aus heissem Ligroin kristallisiert die Substanz in feinen, dendritisch verzweigten, moosgrünen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in dünnen, gelbgrünen Blättchen, welche gegen 104—105° schmelzen.

Zur Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet: 0,0632 gr Substanz gaben 12,4 ccm N bei $t = 11^\circ$ und $B = 714$ mm.

Berechnet für $C_9 H_9 N_3 O_2$

N = 21,98 %

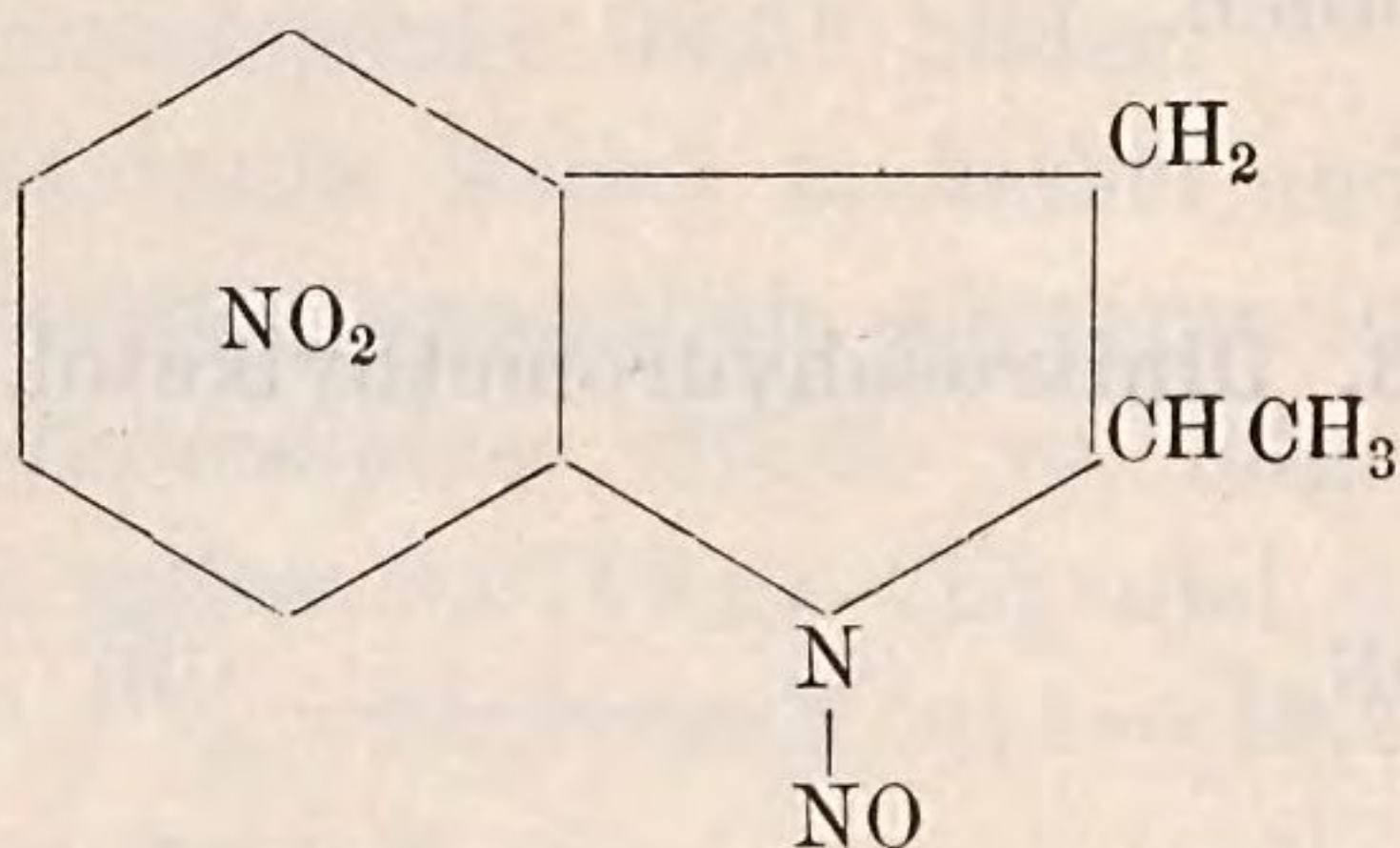
gefunden

N = 21,92.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Aether, beträchtlich in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Ligroin.

Mit Phenolschwefelsäure giebt sie die Liebermann'sche Nitrosaminreaktion.

4. Nitronitrosohydromethylketol.



Schüttelt man fein gepulvertes Nitrosamin einige Zeit mit verdünnter Salpetersäure (1 Teil conc. Säure vom spezifischen Gewicht 1,4 und 2 Teile Wasser), so erweicht die Masse, und es scheiden sich bald goldgelbe, flimmernde Blättchen ab, welche nach dem Absaugen aus wenig heissem Alkohol in prächtigen, messinggelben, glänzenden Blättchen auskristallisieren. Sie schmelzen bei 133,5°.

Eine Stickstoffbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1065 gr lieferten 19,4 ccm N bei $t = 11^{\circ}$ u. $B = 713$ mm.

Berechnet für $C_9 H_9 N_3 O_3$

N = 20,28 %

gefunden

N = 20,33.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heissem Alkohol und kochendem Aether, schwerer in den kalten Lösungsmitteln, sehr schwer in heissem Wasser und Ligroin.

Mit Phenolschwefelsäure liefert sie nicht die Nitroso-reaktion.

III. Methylierung des Hydromethylketols.

Lässt man unter Kühlung zu Hydromethylketol allmählich Jodmethyl im Ueberschuss ($1\frac{1}{2}$ Mol.) zutropfen, so erwärmt sich die Flüssigkeit, kommt unter Abscheidung weisser Kristalle zum Sieden und erstarrt dann zu einem rötlich gefärbten Kristallbrei. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man das Ganze noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, kocht den Ueberschuss des Jodmethyls weg und löst den Rückstand in Wasser. Die Lösung wird darauf mit Natronlauge übersättigt, wobei das entstandene Jodmethylat in schneeweissen, kristallinen Flocken sich abscheidet, und ausgeäthert.

Methyliertes und unangegriffenes Hydroketol geht dabei in Lösung, während das Jodmethylat, in der Lauge suspendiert, zurückbleibt.

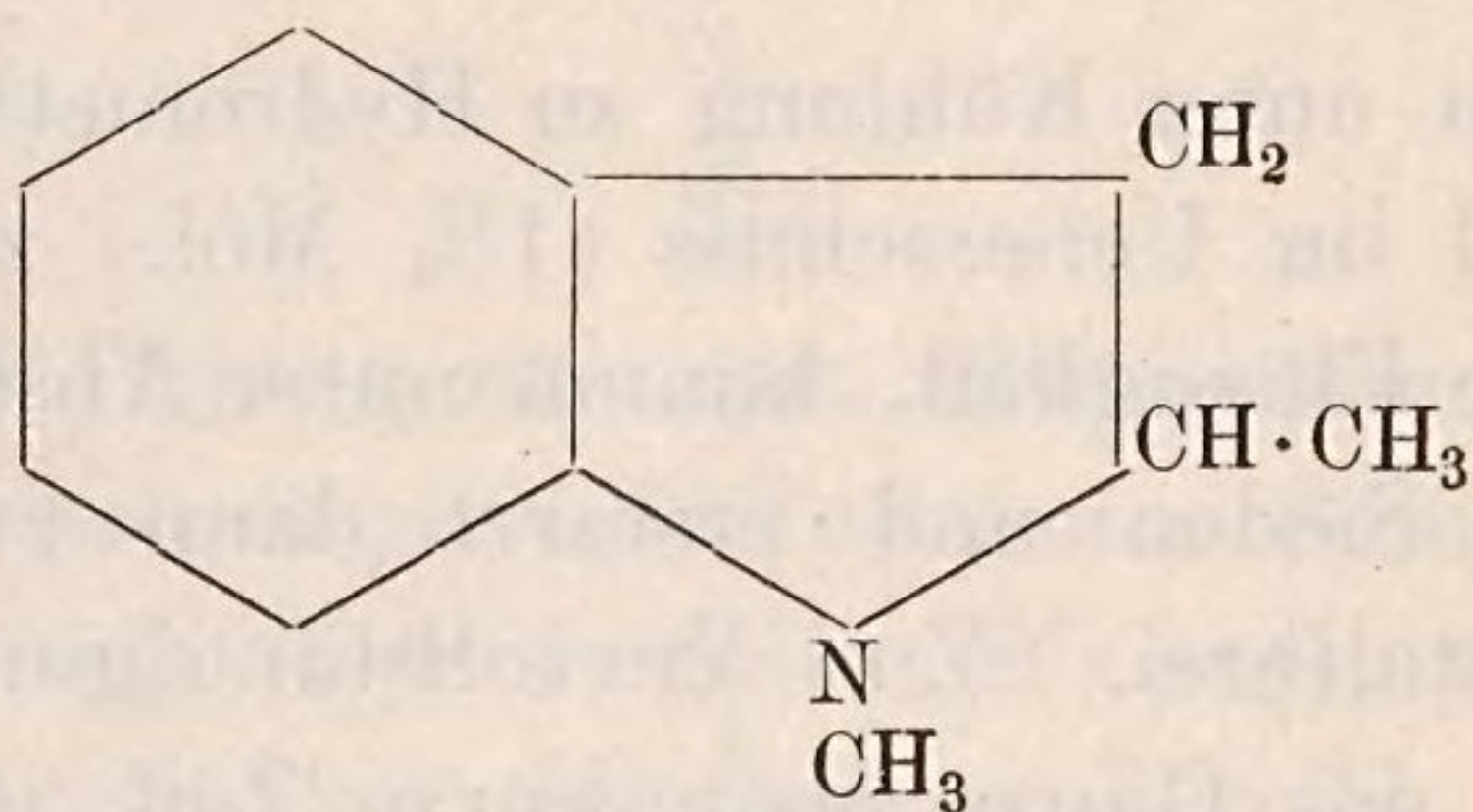
Die Trennung der beiden Basen wird nach dem Abdunsten des Aethers in bekannter Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid vorgenommen. Nach Entfernung der überschüssigen Säure und nach successivem Ausschütteln des Rückstandes mit Aether, welcher Acetylhydromethylketol löst,¹⁾ und verdünnter Schwefelsäure, welche die Methylbase aufnimmt, wird der saure Auszug mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf behandelt.

Die Methylbase geht dabei als schwach gelb gefärbtes, unangenehm basisch riechendes Oel leicht über. Das De-

1) Acetylhydromethylketol bleibt nach dem Abdunsten des Aethers als ein in der Kälte erstarrendes Oel zurück und kristallisiert aus kochendem Ligroin beim Erkalten in weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche, wie schon Jackson Ber. 18,884 angiebt, bei $55-56^{\circ}$ schmelzen.

stillat wird mit festem Aetznatron versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Aetzkali getrocknet, eingedunstet und fraktioniert.

1. Methylbase.



Die Thermometersäule steigt rasch, und bei 222—225° (F. i. D.) und einem Druck von 722 mm geht ein farbloses Oel über, welches sich an der Luft schwach gelb färbt.

Sein widrig laugenartiger Geruch erinnert, wie der des Kairolins, an Dimethylanilin; es schmeckt bitter, brennend und seine Dämpfe verursachen Schmerzen im Kopf.

Die Base ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig; sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in heissem. Durch Aetznatron wird sie wieder abgeschieden. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Sie ist dem entsprechenden Analogon der Chinolinreihe, dem Kairolin, überraschend ähnlich und giebt, wie dieses, folgende Reaktionen:

1. Eine schwefelsaure, wässrige Lösung der Base färbt sich auf Zusatz von Bichromat intensiv orangerot; mit Eisenchlorid tritt dieselbe Färbung ein, in der Kälte jedoch erst nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen.

2. Analog dem Kairolin entsteht beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und etwas Chlorzink ein dem Malachitgrün entsprechender grüner Farbstoff.¹⁾

1) Königs und Feer, Ber. 18, 2389.

3. Mit Benzaldehyd und etwas Chlorzink bildet sich die analoge Leucobase, welche sich auf Zusatz von Chloranil sofort grün färbt.

4. Versetzt man eine wässrige, salzsaure Lösung der Base mit Natriumnitrit, so färbt sie sich dunkelrotorange: bei genügender Konzentration fällt Ammoniak die Nitrosoverbindung in grünlichen Flocken, welche von Aether mit hellgrüner Farbe aufgenommen werden. Die Reaktion ist äusserst empfindlich und gestattet den Nachweis der geringsten Spuren Methylbase.¹⁾

Eine Verbrennung führte zu folgenden Zahlen:

0,2368 gr Substanz gaben 0,710 gr CO₂ und 0,1868 gr H₂O
 0,2552 gr „ lieferten 21,9 ccm N bei t = 12° und
 B = 712 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₃ N	gefunden
C = 81,63 %	C = 81,16
H = 8,83 %	H = 8,70
N = 9,52 %	N = 9,60

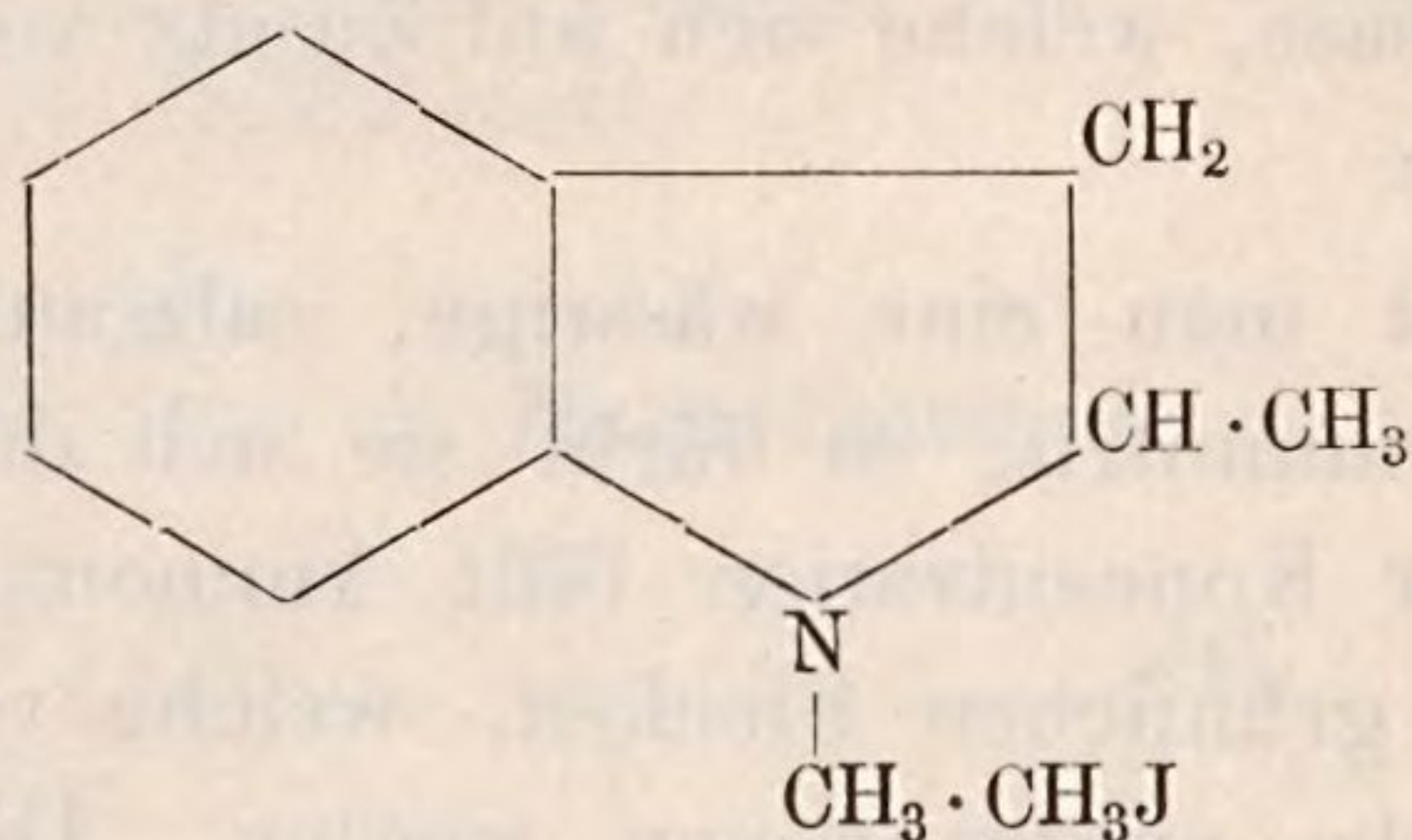
Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die gekühlte ätherische Lösung scheidet sich das Hydrochlorat als Oel aus, das bald zu weissen, seidenglänzenden, sehr hygroskopischen Nadeln erstarrt.

Aus einer wässrigen Lösung derselben fällt Platinchlorid, im Ueberschuss zugesetzt, das Chloroplatinat in rotbraunen Flocken. Dieselben zersetzen sich beim Erhitzen unter Rotfärbung.

Ein Zusatz von Jodmethyl zu der ätherischen Lösung der Base scheidet bald weisse Flocken ab, welche aus wenig heissem Wasser beim Erkalten in schönen, glashellen Prismen vom Schmelzpunkt 211° kristallisieren. Sie erwiesen sich identisch mit dem unten beschriebenen Jodmethylat.

1) Königs und Feer, Ber. 18, 2388.

2. Jodmethylat.



Das bei der Darstellung der Methylbase als Nebenprodukt entstehende, aus seiner wässrigen Lösung durch Alkalizusatz abgeschiedene Jodmethylat wird zur Reinigung in wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheiden sich lange, farblose, harte, glasglänzende Kristalle von prismatischem Habitus ab; sie schmelzen beim Erhitzen gegen 211° unter lebhafter Gasentwicklung.

Das Salz ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, weit weniger in kaltem, sowie in Alkohol, unlöslich in Aether. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Natronlauge unverändert abgeschieden.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet und lieferte folgende Zahlen:

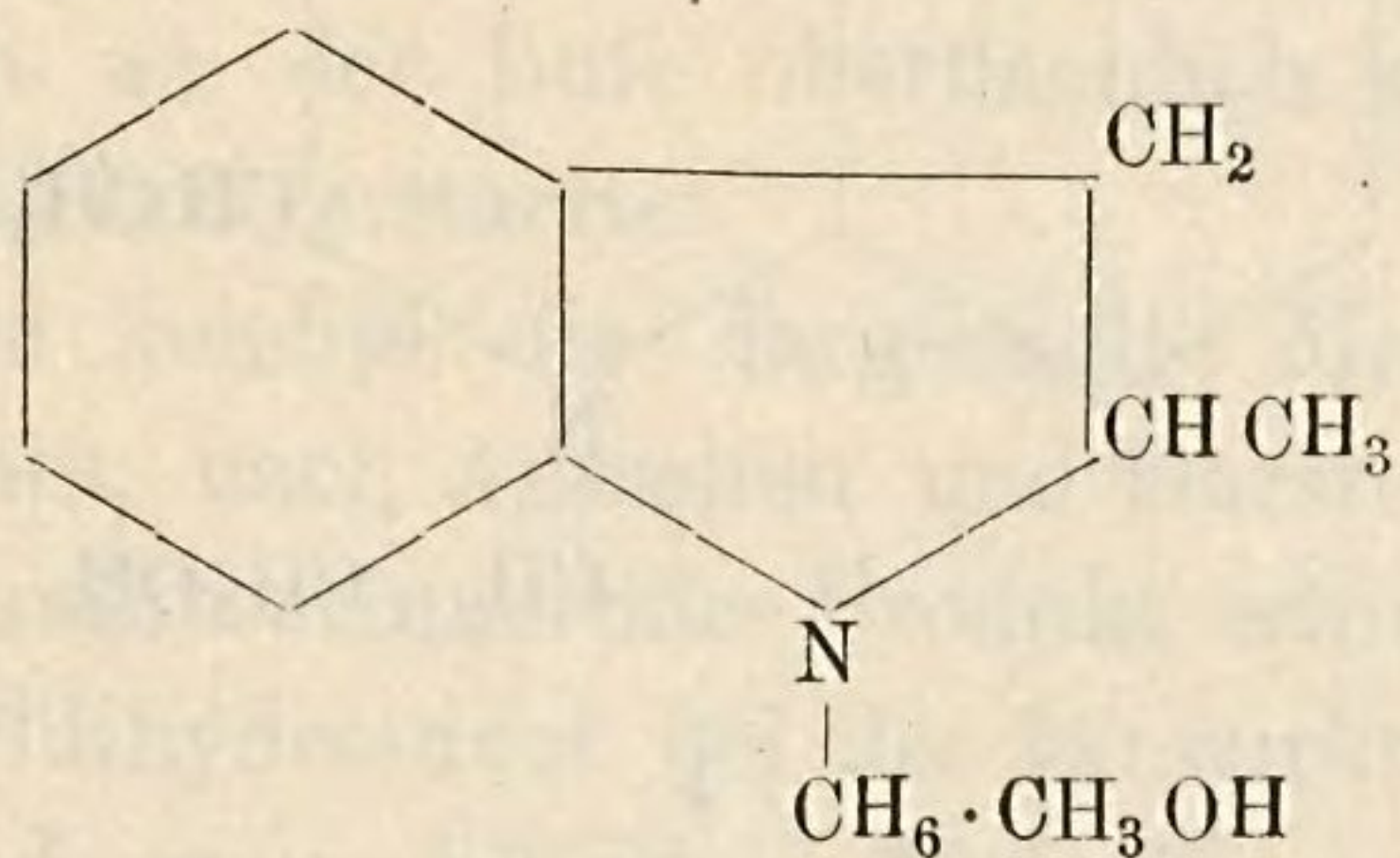
I.	0,1478 gr	gaben	0,2461 gr CO_2	und	0,0773 gr H_2O
II.	0,2094 gr	„	0,3489 gr CO_2	und	0,1066 gr H_2O
III.	0,2298 gr	„	10,3 ccm N bei $t = 8^{\circ}$	u. $B = 714$ mm	
IV.	0,2132 gr	„	0,1728 gr AgJ.		

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NJ}$	gefunden	I	II	III	IV
C = 45,67 %	C =	45,34	45,44	—	—
H = 5,53 %	H =	5,81	5,65	—	—
N = 4,84 %	N =	—	—	5,07	—
J = 43,94 %	J =	—	—	—	43,80

Die wässrige Lösung des Salzes schmeckt ungemein bitter. Herr Prof. Filehne in Breslau hatte die Freundlichkeit, die Methylbase und das Jodmethylat auf ihre phy-

siologische Wirkung hin zu prüfen. Beide erwiesen sich als Gifte.

3. Ammoniumbase.

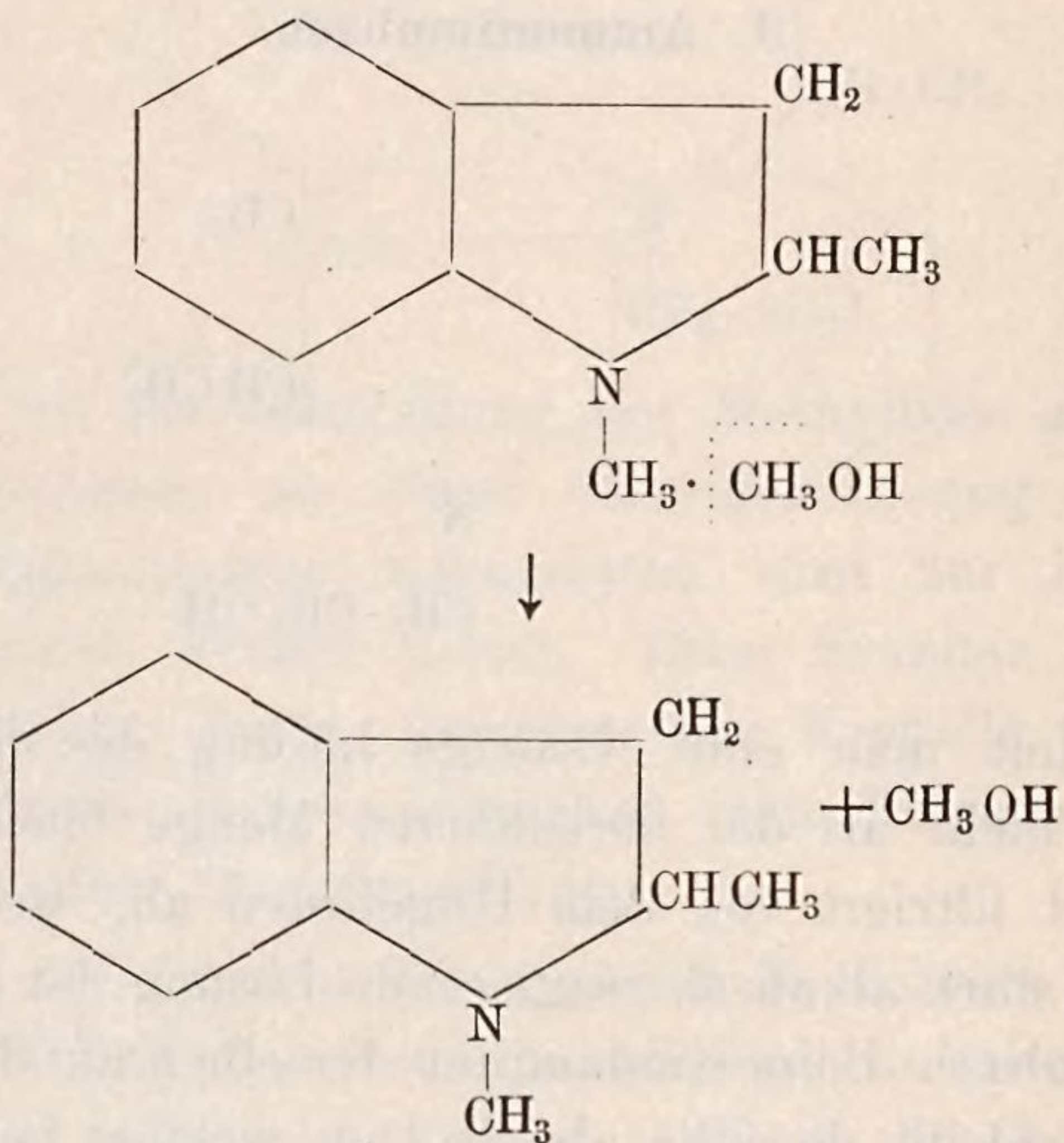


Schüttelt man eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit etwas mehr als der berechneten Menge feuchten Silberoxyds, und filtriert von dem Ungelösten ab, so erhält man eine klare, stark alkalisch reagierende Lösung der quaternären Ammoniumbase. Beim Eindampfen derselben auf dem Wasserbade hinterbleibt dieselbe als ein Oel, welches beim Erkalten zu langen, glänzenden Nadeln erstarrt. Dieselben sind mit Oeltropfen von n-Methylhydromethylketol durchsetzt. Spült man das Ganze in ein Kölbchen und erhitzt im Oelbade auf 150° , so geht — schon bevor diese Temperatur erreicht ist — mit den Wasserdämpfen in reichlicher Menge ein schwach gelb gefärbtes, widrig laugig riechendes Oel über. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Wegdunsten des Lösungsmittels fraktioniert.

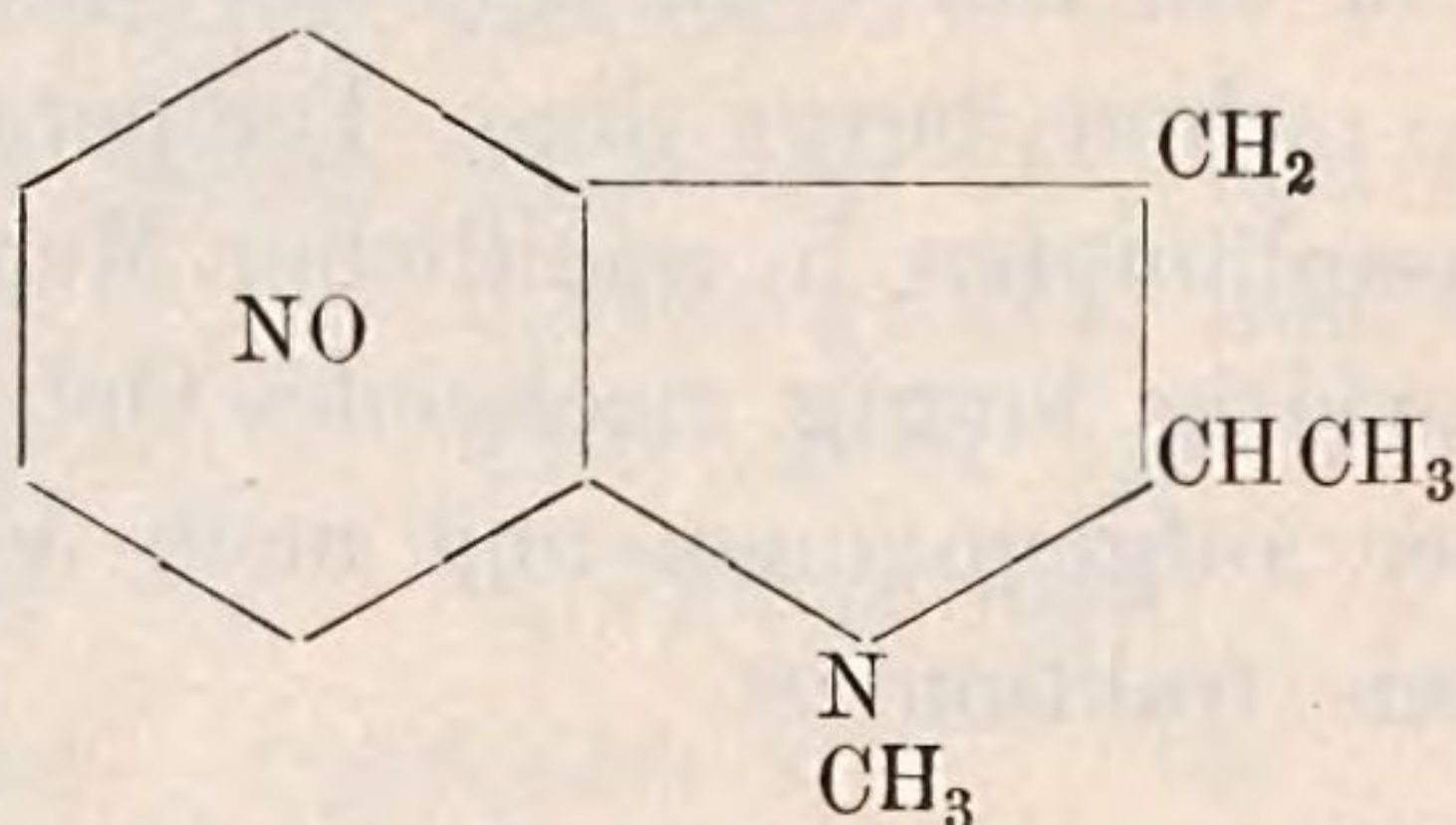
Durch den Siedepunkt, die Rotfärbung mit Natriumnitrit in saurer Lösung, sowie durch das schön kristallisierende Mononitroderivat liess es sich als n-Methylhydromethylketol identifizieren.

Die Tendenz zur Abspaltung von Methylalkohol in der Wärme besitzt das n-Methylhydromethylketoliumhydroxyd also in noch höherem Grade, als das entsprechende Analogon

der Chinolinreihe¹⁾: Die Zersetzung tritt teilweise schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung ein (s. oben), ist aber erst beim Erhitzen auf 150° eine vollständige.



4. Nitrosodihydro-n- α -dimethylindol.



Die Rotfärbung bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Methylbase ist als sehr empfindliche Reaktion bereits oben erwähnt. Zur Darstellung der Nitrosoverbindung wurde eine gut gekühlte essigsaure Lösung der Base mit der berechneten Menge Natriumnitrit — gelöst in wenig Wasser —

1) Königs und Feer, Ber. 18, 2391.

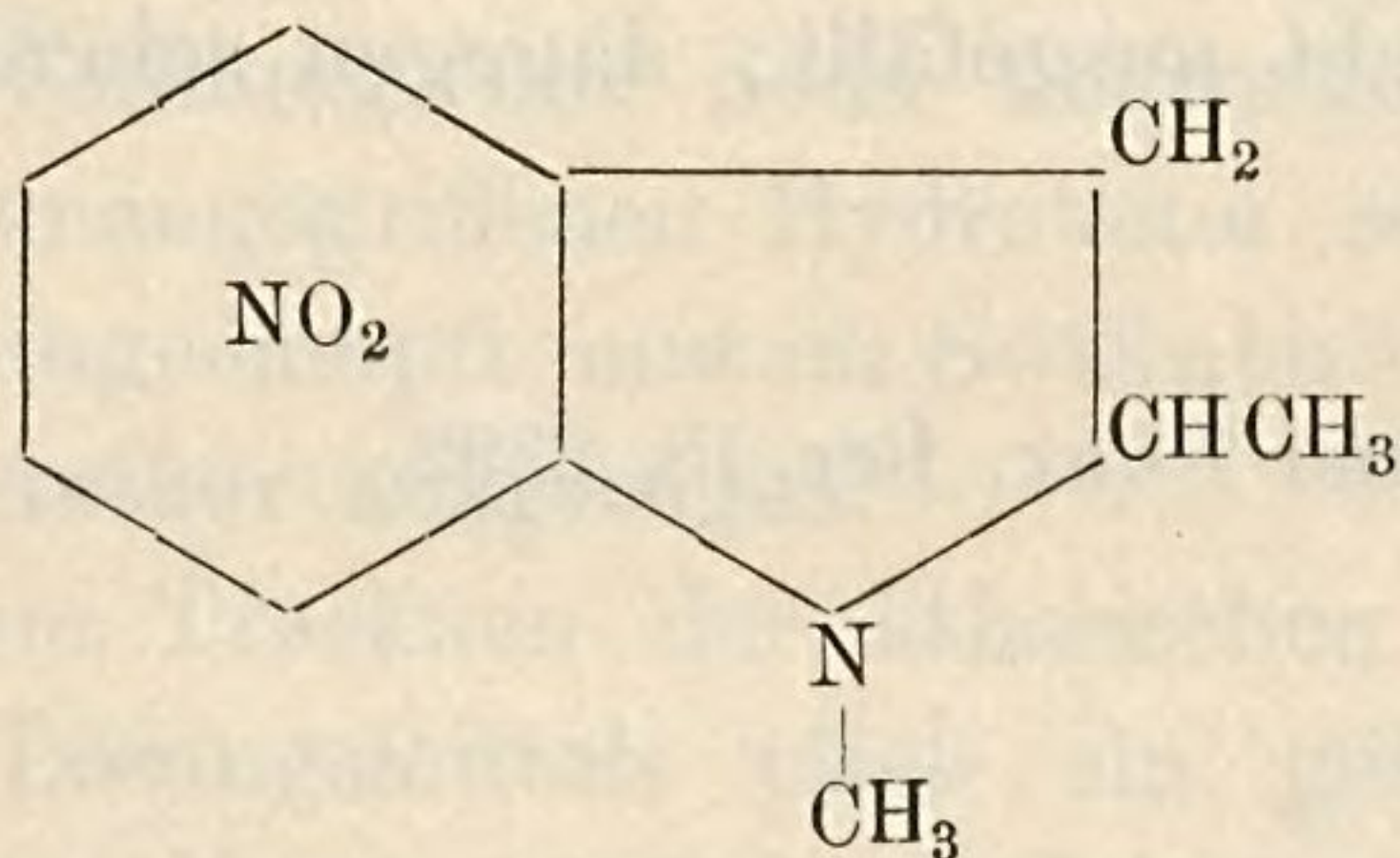
versetzt, dann unter Kühlung mit Soda neutralisiert und, nachdem Farbumschlag eingetreten, ausgeäthert.

Nach dem Trocknen und Eindunsten der gelbgrünen, ätherischen Lösung blieb die gewünschte Verbindung als dunkelgrünes Oel zurück, welches, in Ligroin gelöst, nach längerem Stehen an der Luft oberflächlich zu schillernden, gelbgrünen Blättchen erstarrte.

Zur Analyse reichte die dargestellte Menge nicht aus.

Ein ähnliches, nach Aussehen und Darstellungsweise an Nitrosodimethylanilin erinnerndes Produkt erhielt Wenzing¹⁾ aus *n*- β -dimethyldihydroindol bei der Einwirkung von salpetriger Säure, und ganz kürzlich Tafel²⁾ aus Stryninsäure und Natriumnitrit.

5. Mononitro-*n*- α -dimethyldihydroindol.



Zur Darstellung dieser Verbindung löse man Methylbase in der zehnfachen Menge Vitriolöl auf und setze die berechnete Menge Salpeter, gelöst in 10 Teilen Vitriolöl, unter guter Kühlung hinzu. Die Flüssigkeit nimmt bald eine dunkelrote Farbe an. Schüttet man dieselbe auf Eis und neutralisiert unter Kühlung mit Soda, so fällt das entstandene Nitroprodukt in roten Flocken nieder, welche, aus wenig Alkohol umkristallisiert, in schönen dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 48—49° sich abscheiden.

1) Ann. 239, 247.

2) Ann. 268, 234.

Sie wurden zur Analyse im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und erwiesen sich als das Mononitroderivat: 0,1214 gr Substanz gaben 0,2710 gr CO_2 und 0,0688 gr H_2O 0,1174 gr lieferten 15,2 ccm N bei $t = 11^\circ$ u. $B = 717$ mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	gefunden
C = 61,22 %	C = 60,88
H = 6,12 %	H = 6,28
N = 14,28 %	N = 14,53

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Ligroin, schwer in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

Der Eintritt der Nitrogruppe ist auf die Basicität der Verbindung von geringem Einfluss; sie löst sich — zum Unterschied von dem entsprechenden Chinolinderivat¹⁾ — leicht in verdünnten Säuren und wird selbst bei Zusatz von viel Wasser nicht ausgefällt; dagegen scheiden Alkalien sie unverändert ab.

1) Königs und Feer, Ber. 18, 2392.

IV a) Condensation mit Acetessigester.

Das eingeschlagene Verfahren, dem von Reissert¹⁾ angegebenen im Wesentlichen sich anschliessend, war folgendes:

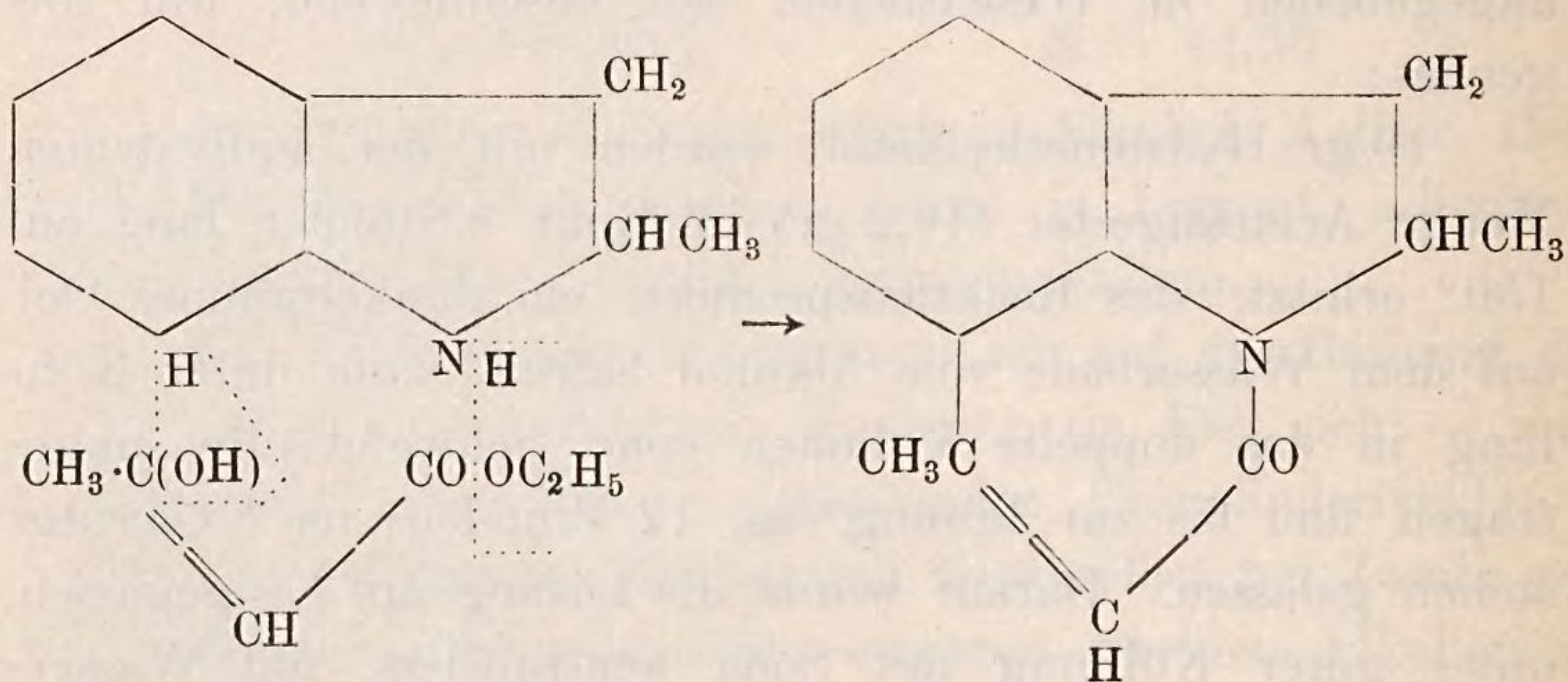
10 gr Hydromethylketol wurden mit der äquivalenten Menge Acetessigester (10,2 gr) im Rohr 8 Stunden lang auf 150° erhitzt, das Reaktionsprodukt, ein dunkelbraunes Oel auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, dann unter Kühlung in das doppelte Volumen conc. Schwefelsäure eingetragen und bis zur Lösung (ca. 12 Stunden) im Exsiccator stehen gelassen. Darauf wurde die Lösung auf Eis gegossen, unter guter Kühlung mit Soda neutralisiert, mit Wasserdampf vom unangegriffenen Hydroketol befreit, schliesslich zur Trockne eingedampft und im Soxleth'schen Extraktionsapparat mit Aether ausgezogen.

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdunsten des Lösungsmittels blieb ein gelbbraun gefärbtes Oel in geringer Menge zurück, welches sich in conc. Salzsäure löste und beim Versetzen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung in weissen, chlorfreien Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 77—78° sich abschied. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Wasser.

Das Pikrat wird als gelber Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung der Base in conc. Säuren mit verdünnter Pikrinsäurelösung versetzt. Es kristallisiert aus viel heissem Wasser in orangegelben Prismen, aus wenig kochendem Benzol in hellgelben, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 168° schmelzen.

1) Ber. 24, 841.

Die Ausbeute an Condensationsprodukt ist eine so minimale, dass die erhaltene Menge nicht zu einer Analyse reichte. Eine nähere Untersuchung wurde daher aufgegeben. Jedoch dürfte es, der Entstehungsart der Verbindung nach zu urteilen, kaum zweifelhaft sein, dass eine dem α -Keto- γ -methyljulolin analog zusammengesetzte Substanz von folgender Formel vorlag:



b) Condensation mit Malonsäureester.

Aethylmalonat wirkt auf Hydromethylketol, wie auf T. H. Chinolin,¹⁾ in zwei deutlich getrennten Phasen ein:

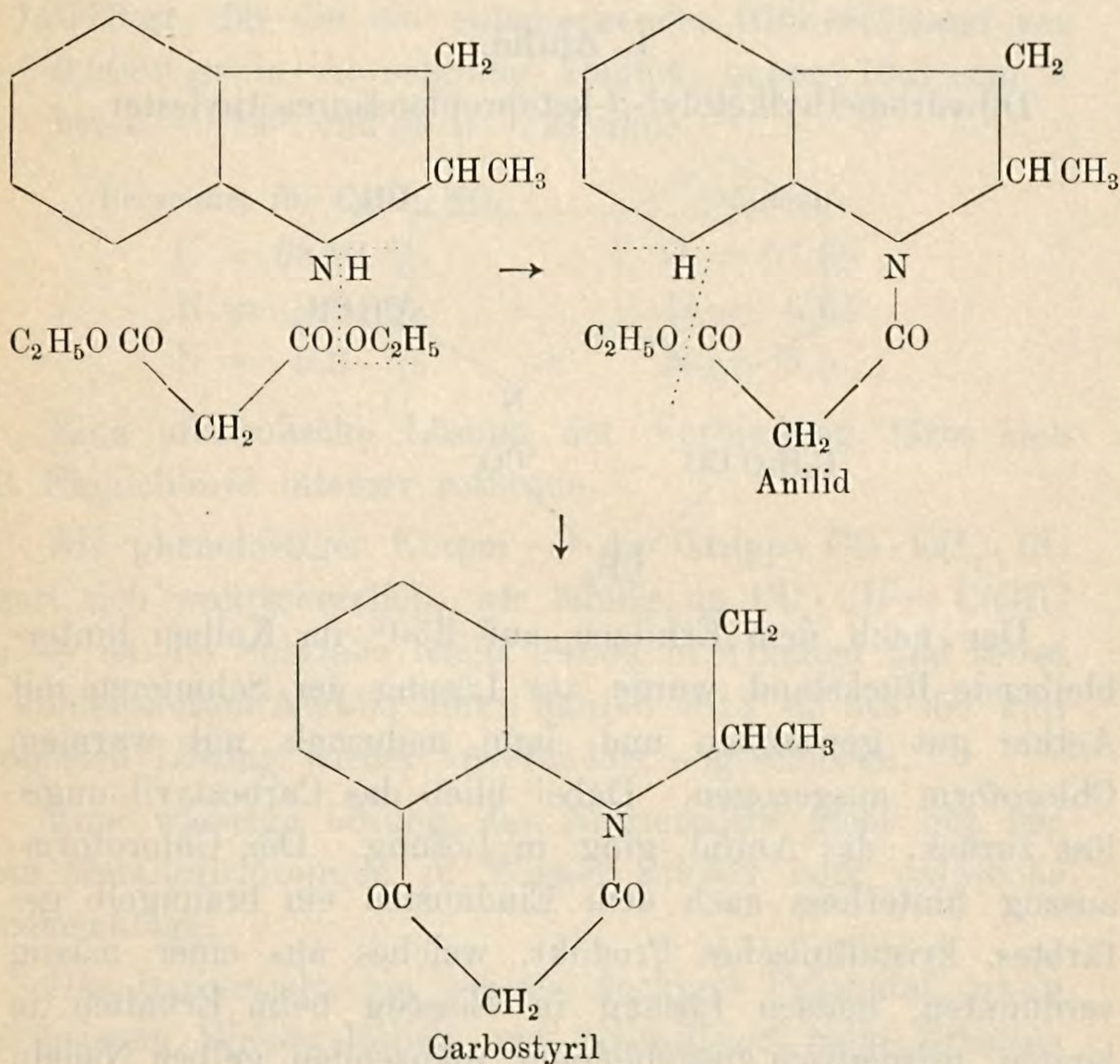
Erhält man ein Gemisch von gleichmolekularen Mengen beider Substanzen am Rückflusskühler 7 Stunden lang auf dem Sandbade in gelindem Sieden und treibt dann bei umgekehrtem Kühler den abgespaltenen Alkohol und den unangegriffenen Ester über, so erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten grösstenteils zu einem schwach gelben Kristallbrei, welcher, mit Aether gewaschen, beim Erhitzen gegen 205° schmilzt.

Steigert man aber die Temperatur auf 240—250°, so tritt eine zweite Reaktion unter Dampfentwicklung ein, es

1) A. Reissert, Ber. 25, 1193.

geht von neuem Alkohol über, und der Kolbeninhalt enthält jetzt ausser einer beträchtlichen Menge Schmieren nach dem Erkalten einen Kristallbrei, welcher nach dem Auswaschen mit Aether teilweise bei 205° , der Rest erst gegen 290° schmilzt.

Die Analyse ergab, dass die niedrig schmelzende Substanz das Zwischenprodukt, das Anilid, die hoch schmelzende das Endprodukt, das Carbostyryl vorstellte:

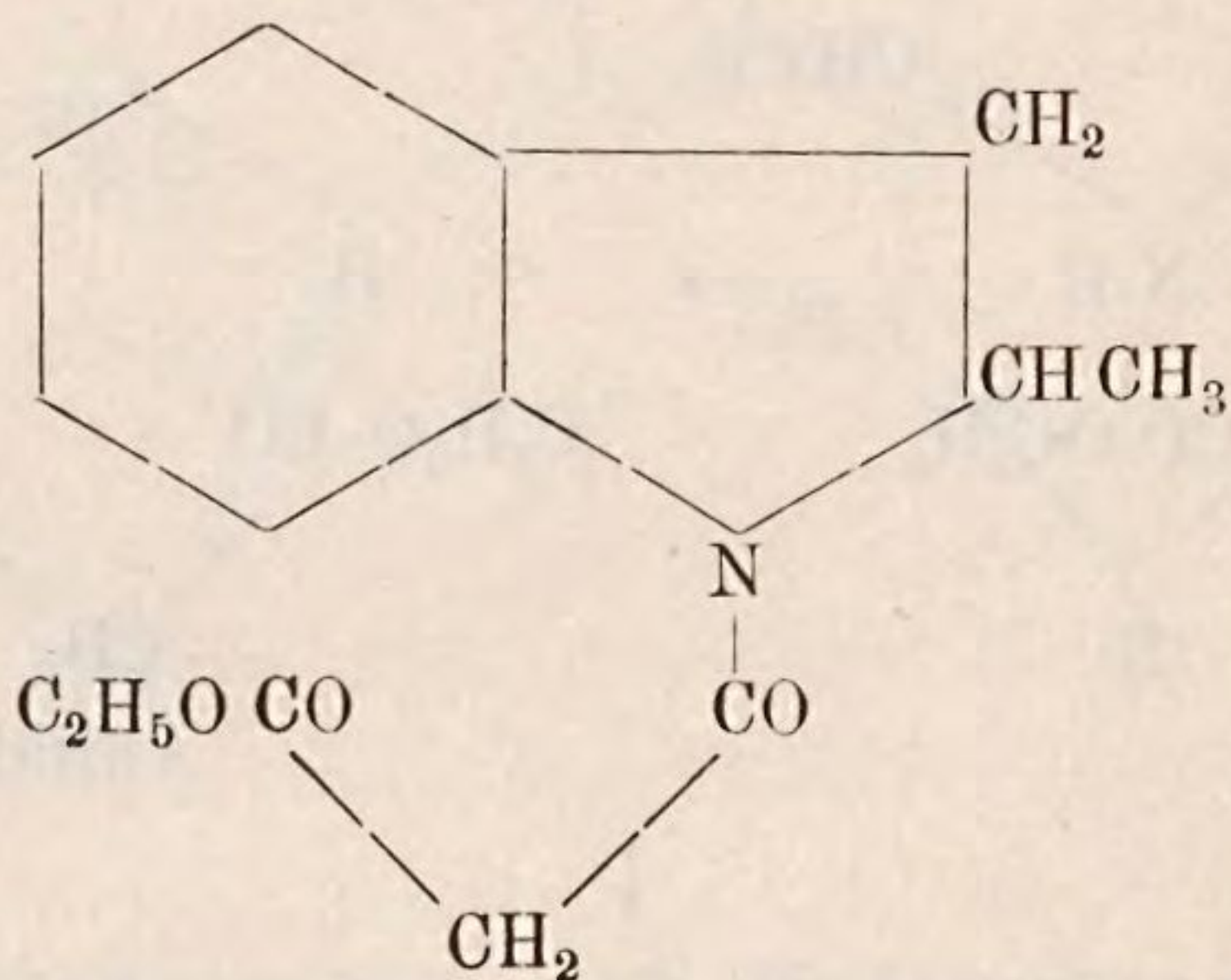


Die Trennung der beiden Substanzen, von denen die letztere nur bei hoher Temperatur (250°), die erstere in beiden Fällen sich bildet, gelingt leicht mittelst Chloroform, in welchem das Anilid leicht, das Carbostyryl unlöslich ist. Da die Ueberführung des Anilids in Carbostyryl durch

Steigerung der Temperatur stets nur eine unvollständige bleibt, und bei längerem Erhitzen eine nicht unbeträchtliche Zersetzung eintritt, so ist es zur Erzielung einer genügenden Ausbeute vorteilhaft, zunächst nur das Anilid darzustellen. Man erhält dieses nach der oben beschriebenen Methode in einer Ausbeute von ca. 35 % der Theorie. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr lässt es sich leicht und vollständig in das Carbestyryl überführen.

1. Anilid.

Dihydromethylketolyl- β -ketopropionsäureaethylester.



Der nach dem Erhitzen auf 250° im Kolben hinterbleibende Rückstand wurde zur Lösung der Schmierer mit Aether gut gewaschen und dann mehrmals mit warmem Chloroform ausgezogen. Dabei blieb das Carbestyryl ungelöst zurück, das Anilid ging in Lösung. Der Chloroformauszug hinterliess nach dem Eindunsten ein braungelb gefärbtes, kristallinisches Produkt, welches aus einer mässig verdünnten, heissen Lösung in Eisessig beim Erkalten in langen, prismatisch ausgebildeten, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 209° sich abschied.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig und conc. Säuren, schwer in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether, Wasser und verdünnten Säuren.

Sie vollständig zu entfärben, gelang weder durch wiederholtes Umkristallisieren, noch durch Behandlung mit Thierkohle; auch hinterliess sie beim Glühen stets einen geringen Rückstand.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 150° getrocknet und gab folgende Werte:

0,1087 gr hinterliessen bei der Verbrennung 0,0022 gr Rückstand und lieferten 0,2642 gr CO_2 und 0,0637 gr H_2O 0,2170 gr, für die ein entsprechender Glührückstand von 0,0039 gr in Abrechnung kommt, gaben 10,5 ccm N bei $t = 14^{\circ}$ und $B = 721$ mm.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	gefunden
C = 68,01 %	C = 67,66
H = 6,8 %	H = 6,65
N = 5,6 %	N = 5,5

Eine alkoholische Lösung der Verbindung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv rotbraun.

Als phenolartiger Körper — die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ lagert sich wahrscheinlich, wie häufig, in $\text{CO} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{OH})$ um — ist die Substanz leicht löslich in Alkalien und selbst in kohlensaurem Alkali; durch Säuren wird sie aus der kalt bereiteten Lösung wieder unverändert abgeschieden.

Eine wässrige Lösung des Natronsalzes giebt mit fast allen Metallsalzlösungen in Wasser schwer oder unlösliche Niederschläge.

Das Bariumsalz, ein weisses, flockiges Präcipitat, ist in viel heissem Wasser löslich und kristallisiert beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen Kristallen.

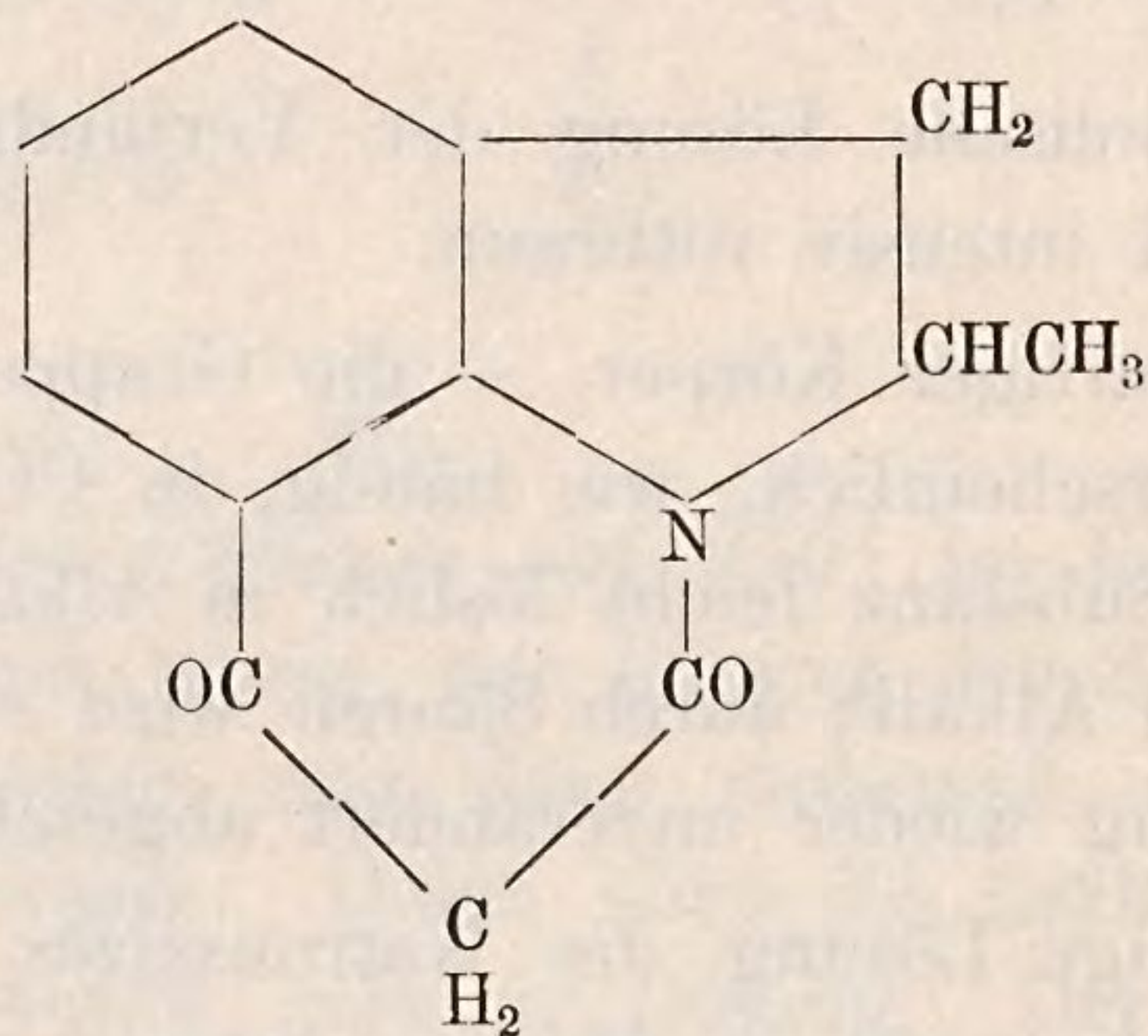
Das Kupfersalz, welches auf Zusatz von Kupfersulfatlösung als voluminöser, hellgrüner Niederschlag gefällt wird, stellt nach dem Trocknen ein lebhaft grün gefärbtes, amorphes Pulver vor.

Ueberführung in das Carbostyryl.

Zur Umwandlung des Anilids in das zweite Condensationsprodukt wurde es mit conc. Salzsäure im Rohr 4 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, Chloräthyl. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt, filtriert, der gelbbraune Rückstand zur Lösung von etwa unangegriffenem Anilid mit Chloroform ausgekocht und aus heissem Eisessig unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert.

Beim Erkalten schieden sich weisse, perlmutterglänzende Blättchen ab, welche bei 298° gleichzeitig mit einer Probe des Carbostyryls schmolzen.

2. Dihydromethylketolyketocarbostyryl.



Dasselbe hinterblieb nach dem Auskochen des im Kolben zurückbleibenden Reaktionsproduktes mit Chloroform (s. oben) als glänzendes Kristallpulver und schied sich aus einer Lösung in heissem Eisessig beim Erkalten in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 298° ab.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 150° getrocknet:
 0,1051 gr lieferten 0,2757 gr CO₂ und 0,0552 gr H₂O
 0,1700 gr gaben 11,3 ccm N bei t = 20° u. B = 721 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$

C = 71,64 %

H = 5,47 %

N = 6,94 %

gefunden

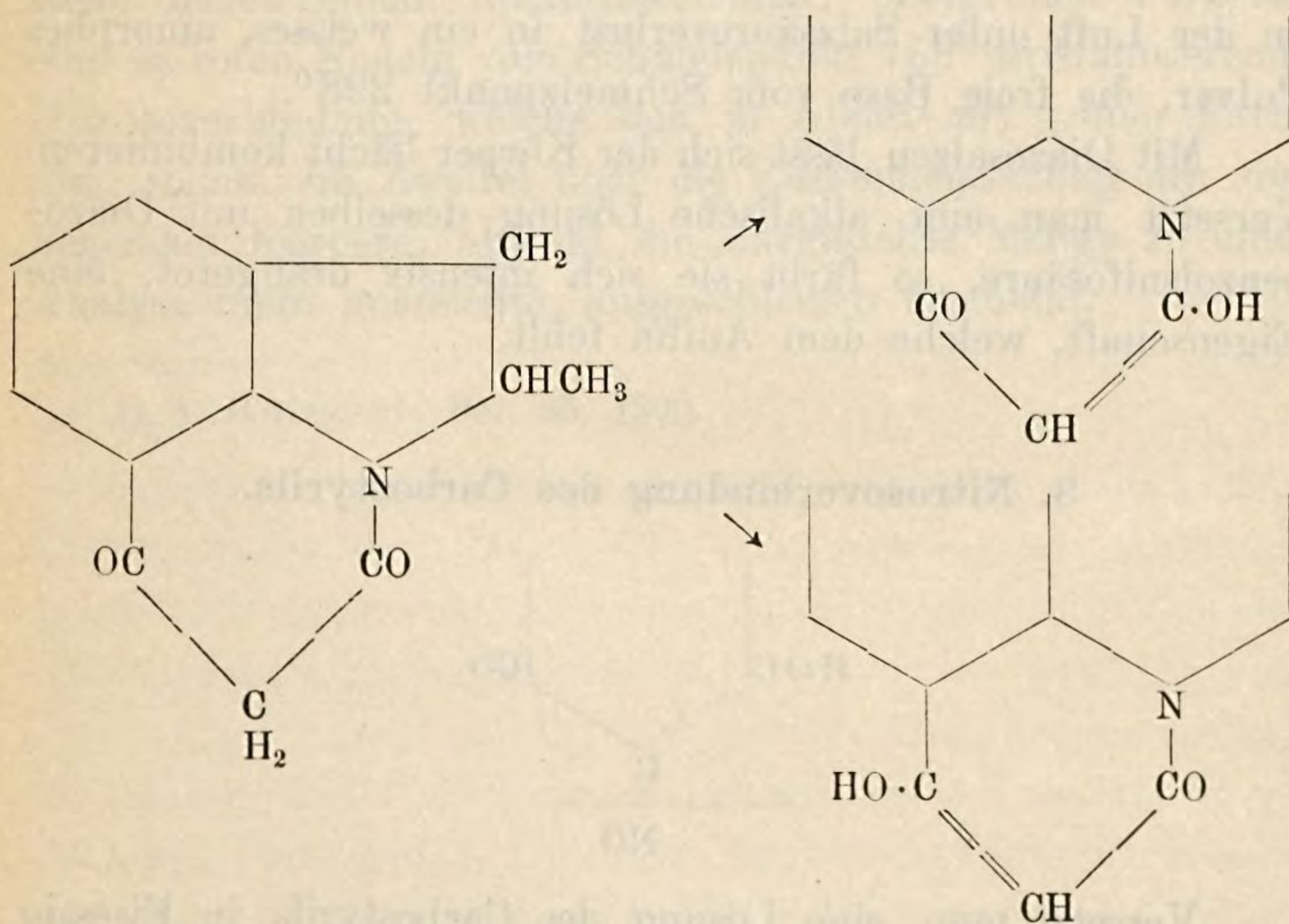
C = 71,54

H = 5,83

N = 7,20

Die Verbindung ist in fast allen gebräuchlichen Solventien unlöslich; löslich nur in Eisessig, conc. Mineralsäuren und als phenolartiger Körper in Alkalien, selbst kohlensaurem Alkali.

Die Gruppe $—CO \cdot CH_2 \cdot CO—$ lagert sich, wie in vielen Fällen, wohl auch hier im Sinne einer der beiden durch folgende Formeln angedeuteten Richtungen um:



Welche der beiden Formeln den Vorzug verdient, diese Frage lässt sich nach dem Stande der bisherigen Untersuchungen nicht entscheiden.

Eine wässrige Lösung des Natronsalzes giebt mit fast allen Metallsalzlösungen unlösliche Niederschläge.

Zur Darstellung des Kupfersalzes wurde die Substanz mit etwas weniger als der berechneten Menge reiner Natron-

lauge übergossen, vom Ungelösten abfiltriert, und das neutral reagierende Filtrat heiss mit Kupfersulfatlösung versetzt. Es schied sich ein schwach grün gefärbter Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen auf Thon ein amorphes, apfelgrünes Pulver darstellte.

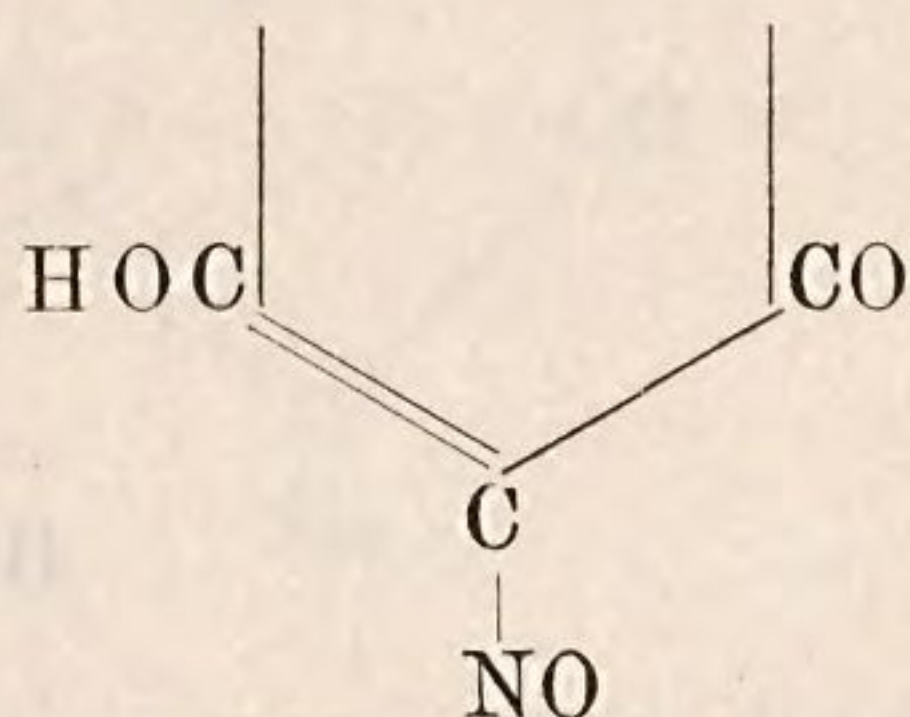
0,1783 gr hinterliessen beim Glühen 0,0309 gr CuO.

Berechnet für $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$	gefunden
Cu = 13,63 %	Cu = 13,82

Aus einer Lösung der Substanz in conc. Salzsäure scheidet sich das Chlorhydrat in langen, zarten, durchsichtigen, farblosen Nadeln ab. Dieselben zerfallen beim Liegen an der Luft unter Salzsäureverlust in ein weisses, amorphes Pulver, die freie Base vom Schmelzpunkt 298° .

Mit Diazosalzen lässt sich der Körper leicht kombinieren. Versetzt man eine alkalische Lösung desselben mit Diazobenzolsulfosäure, so färbt sie sich intensiv orangerot, eine Eigenschaft, welche dem Anilid fehlt.

3. Nitrosoverbindung des Carbostyrils.



Versetzt man eine Lösung des Carbostyrils in Eisessig mit der berechneten Menge Natriumnitrit, so färbt sie sich dunkelrotorange. Beim Uebersättigen mit Alkali schlägt die Farbe in smaragdgrün um, und es scheidet sich ein Farbstoff in schönen, blaugrünen Flocken ab. (Derselbe ist leicht löslich in Säuren und wird durch Alkalien wieder unverändert abgeschieden.) Filtriert man den Farbstoff ab und säuert das Filtrat wieder schwach an, so nimmt Aether die

Nitrosoverbindung mit dunkelgelber Farbe auf. Nach dem Wegdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt sie als rotbraunes Oel, welches in wenig heissem Wasser gelöst beim Erkalten in kleinen, roten, kugeligen Aggregaten sich abscheidet. Schmelzpunkt 151—152°.

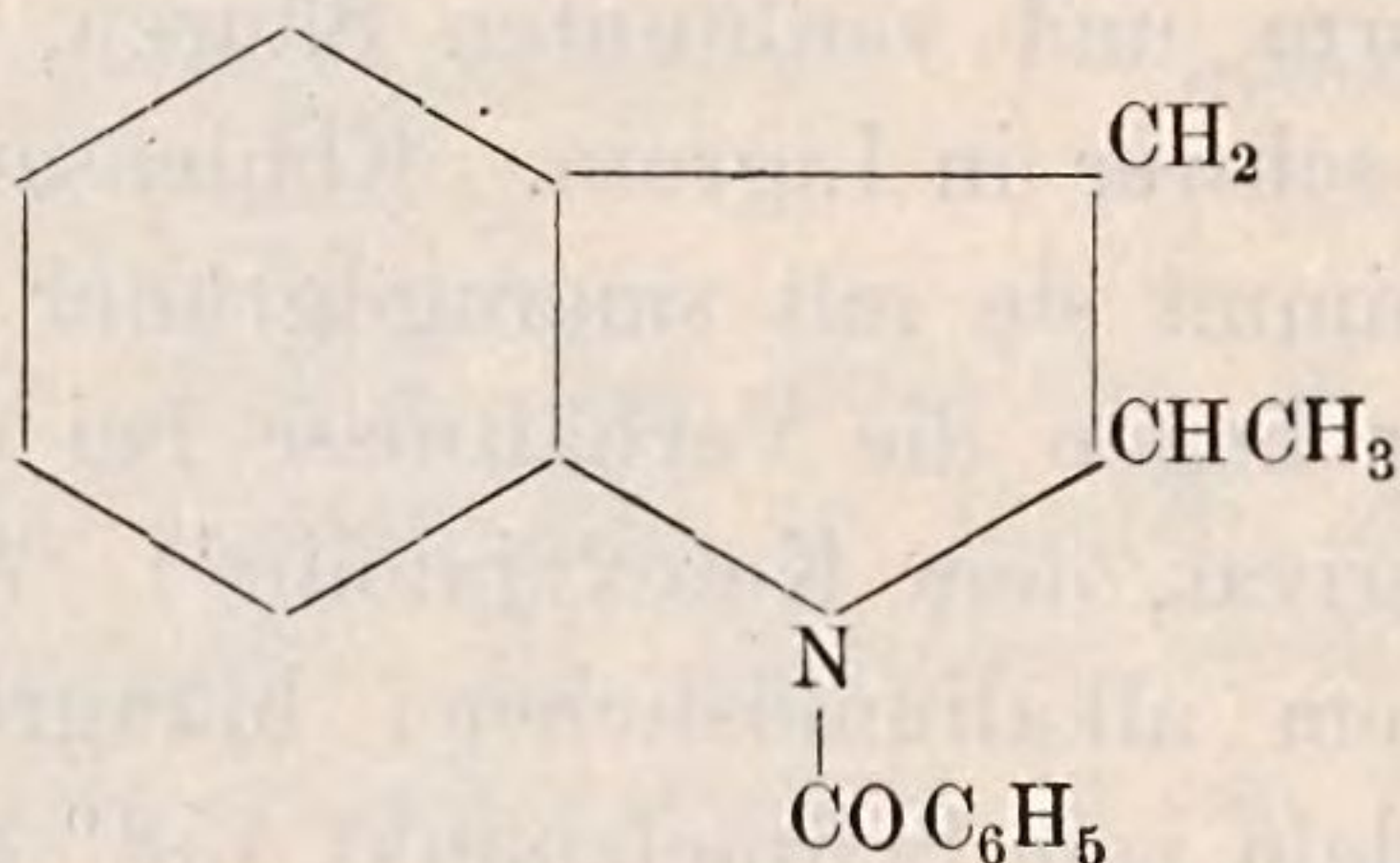
Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und verdünnten Säuren, schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Ligroin. Kohlensaures oder kautisches Alkali nimmt sie mit smaragdgrüner Farbe auf.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei dem entsprechenden Chinolinderivat, dem Ketoxylulolin¹⁾ Auch dort entsteht neben einem alkaliunlöslichen, blaugrünen Farbstoff eine in roten Nadeln vom Schmelzpunkt 158° kristallisierende Nitrosoverbindung, welche sich in Alkali mit grüner Farbe löst, sodass ein Zweifel über die Zusammensetzung des vorliegenden Körpers, obwohl die dargestellte Menge zu einer Analyse nicht ausreichte, ausgeschlossen erscheint.

1) A. Reissert, Ber. 25, 1200.

V. Oxydation der Benzoylverbindung.

Benzoylhydromethylketol.



Hydromethylketol wurde in Eiswasser suspendiert und nach der Schotten-Baumann'schen Methode mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Aetzkali in 10 %iger Lösung und $1\frac{1}{2}$ Mol. Benzoylchlorid alternierend gut durchgeschüttelt. Wenn das Oel zu einer schwach gefärbten Masse erstarrt ist, hört man mit dem Zusatz von Benzoylchlorid auf und lässt stehen, bis der Geruch nach demselben verschwunden ist. Ein grösserer Ueberschuss von Säurechlorid ist zu vermeiden, da die erstarrte Masse sonst wieder erweicht und sich intensiv rotviolett färbt, unter Bildung von Farbstoffen, welche dem Rosindol analog zusammengesetzt sein dürften.

Nach dem Absaugen wurde das Reaktionsprodukt in heissem Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten schied sich die Benzoylverbindung in schönen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt $91,5^{\circ}$ ab.

Beim raschen Eindunsten der alkoholischen Lösung entstehen wawellitartig gruppierte Kristallgebilde.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Ligroin, schwer in verdünntem Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in kaltem.

Die Ausbeute beträgt bei richtig geleiteter Operation ca. 75 % der Theorie.

Eine Elementaranalyse lieferte stimmende Werte:

0,1463 gr Substanz gaben 0,434 gr CO_2 und 0,0887 gr H_2O
 0,3145 gr gaben 18,4 ccm N bei $t = 21^\circ$ und $B = 723$ mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$

C = 81,01 %

H = 6,33 %

N = 5,90 %

gefunden

C = 80,90

H = 6,59

N = 6,28

Oxydation mit alkal. Permanganatlösung.

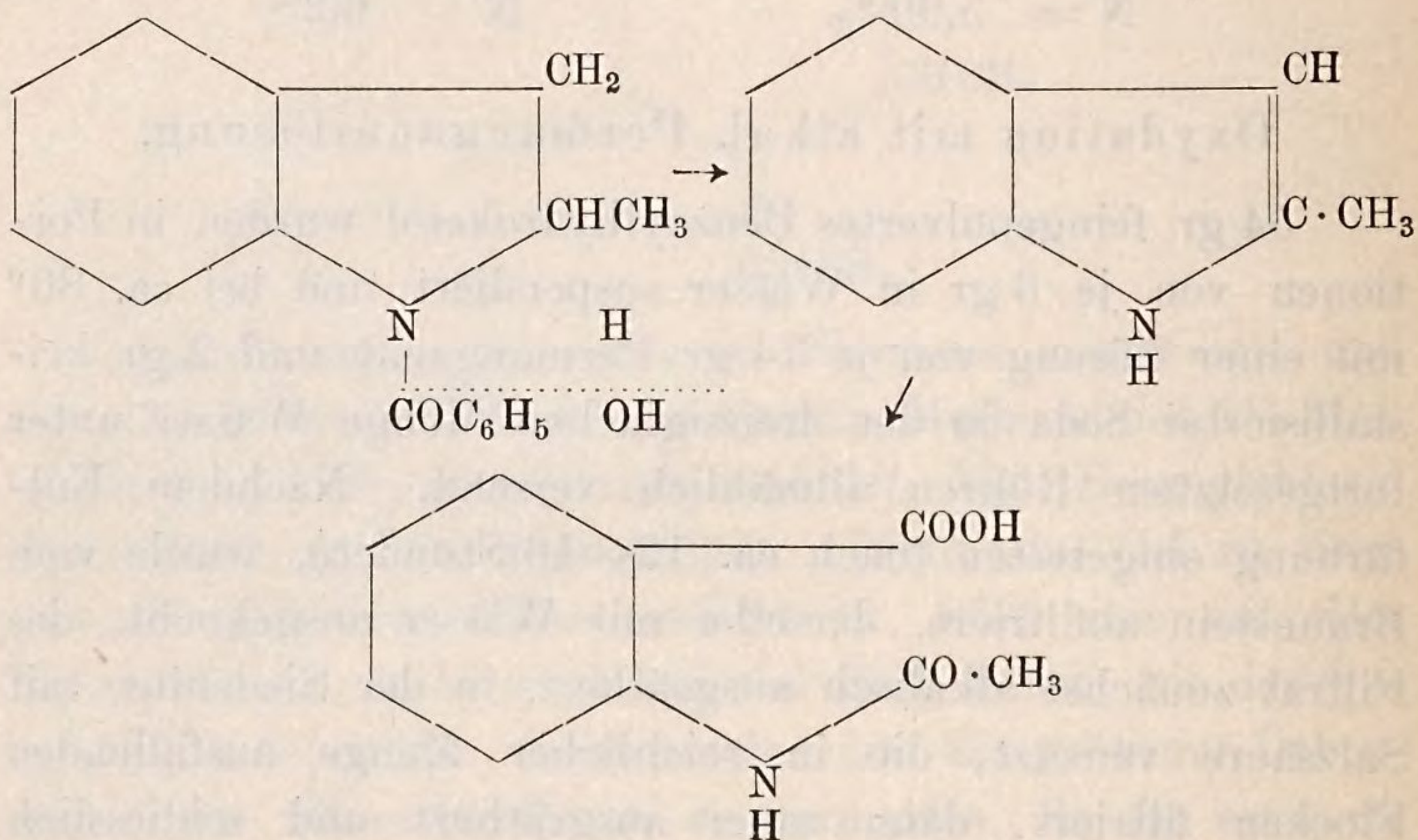
54 gr feingepulvertes Benzoylhydroketol wurden in Portionen von je 6 gr in Wasser suspendiert und bei ca. 80° mit einer Lösung von je 14 gr Permanganat und 2 gr kristallisierter Soda in der dreissigfachen Menge Wasser unter fortgesetztem Rühren allmählich versetzt. Nachdem Entfärbung eingetreten (nach ca. 12—16 Stunden), wurde vom Braunstein abfiltriert, derselbe mit Wasser ausgekocht, das Filtrat zunächst alkalisch ausgeäthert, in der Siedehitze mit Salzsäure versetzt, die in reichlicher Menge ausfallenden Flocken filtriert, dann sauer ausgeäthert und schliesslich neutral zur Trockne eingedampft. Der letzte Rückstand wurde endlich mit Chloroform. und der Braunstein trocken mit Alkohol ausgekocht.

Nach dem Trocknen der verschiedenen Auszüge und Wegdunsten der Lösungsmittel blieben Rohprodukte in folgender Gewichtsmenge zurück:

1. Rohsäure	19,1 gr	Benzoylanthranilsäure
2. alkalischer Auszug		
a) aus wässriger Lösung	4,8 gr	} hauptsächlich unverändertes Benzoylhydroketol Methylketol (wenig)
b) aus dem Braunstein	15,2 gr	
3. saurer Auszug	11,7 gr	} Benzoësäure Acetylanthranilsäure (ca. 1 gr)
4. Chloroformauszug aus dem Rückstand	ca. $\frac{1}{2}$ gr	
5. Rückstand		Benzamid Oxalsäure

Abzüglich des unangegriffenen Ausgangsmaterials (ca. 38 % der angewandten Substanz) entsteht also der Hauptmenge nach als Oxydationsprodukt Benzoylanthranilsäure (56 %), neben Oxalsäure und Benzoësäure.

Als Nebenprodukte finden sich ausser Benzamid Methylketol und Acetylanthranilsäure, welche letztere ihre Entstehung einer teilweisen Verseifung des Ausgangsmaterials und späteren Oxydation des Hydromethylketols verdanken:



1. Die Rohsäure

wurde mehrmals aus Alkohol und heissem Eisessig umkristallisiert und schied sich beim Erkalten aus den Lösungen in schönen, weissen, seidenglänzenden Nadeln ab, welche bei 177° schmelzen.

Sie ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aether.

Eine Analyse gab auf Benzoylanthranilsäure stimmende Zahlen:

0,1802 gr Substanz lieferten 0,4590 gr CO₂ u. 0,0872 gr H₂O
0,2475 gr gaben 12,6 ccm N bei t = 8° und B = 714 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$

C = 69,70 %

H = 4,55 %

N = 5,80 %

gefunden

C = 69,48

H = 5,37

N = 5,77

Doebner und Miller¹⁾ fanden denselben Schmelzpunkt (177°), ebenso kürzlich Tafel,²⁾ während Brückner³⁾ ihn bei 182° und Friedländer und Wleugel⁴⁾ bei 180—181° angeben.

Eine Analyse des Silbersalzes, welches aus wässriger Lösung des Natronsalzes auf Zusatz von Silbernitrat wasserfrei⁵⁾ in weissen, käsigen Flocken niederfällt, gab stimmende Werte:

0,1793 gr Substanz lieferten 0,0555 gr Ag.

Berechnet für $C_{14}H_{10}NO_3Ag$

Ag = 31,03 %

gefunden

Ag = 30,95.

Das Bleisalz, auf Zusatz von Bleiacetatlösung in weissen, amorphen Flocken sich abscheidend, enthält lufttrocken 1 Mol. Kristallwasser, welches es bei längerem Stehen über conc. Schwefelsäure, rascher beim Erhitzen auf 115° abgiebt:

I. 0,2117 gr Substanz verloren beim Erhitzen auf 115°

0,0053 gr H_2O

II. 0,1119 gr verloren 0,0030 gr H_2O .

Berechnet für $(C_{14}H_{10}NO_3)_2Pb + H_2O$

H_2O = 2,55 %

gefunden I.

H_2O = 2,50

II.

2,68

Der Bleigehalt wurde bei 2 Analysen übereinstimmend ca. 1 % zu niedrig gefunden; die Differenz dürfte auf eine geringe Verunreinigung mit Natronsalz zurückzuführen sein:

I. 0,2064 gr Substanz gaben 0,0884 gr $PbSO_4$

II. 0,1089 gr gaben 0,0465 gr $PbSO_4$.

1) Ber. 19, 1196.

2) Ber. 25, 1267.

3) Ann. 205, 130.

4) Ber. 16, 1229.

5) Friedländer und Wleugel, ibid.

Berechnet für $(C_{14}H_{14}NO_3)_2Pb$	gefunden I.	II.
Pb = 30,13 %	Pb = 29,25	29,18

Die Benzoylanthranilsäure wurde durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150° ¹⁾ der Spaltung unterworfen. Dem verdünnten Röhreninhalt wurde durch Ausschütteln mit Aether die Benzoësäure entzogen, welche nach dem Abdunsten des Lösungsmittels aus Wasser umkristallisiert, den richtigen Schmelzpunkt 121° zeigte.

Aus dem eingeeengten Rückstand schieden sich beim Erkalten lange, seidenglänzende Nadeln von salzsaurer Anthranilsäure ab, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 193° schmolzen.

Die freie Anthranilsäure erhält man aus einer wässrigen Lösung ihres salzsauren Salzes auf Zusatz von Natriumacetat in weissen Flocken; sie kristallisiert aus wenig heissem Wasser in breiten, matten Nadeln vom Schmelzpunkt 145° .

0,1259 gr Substanz lieferten 11,5 ccm N bei $t = 8^{\circ}$ und $B = 714$ mm.

Berechnet für $C_7H_7NO_2$	gefunden
N = 10,22 %	N = 10,34

Endlich gab eine wässrige Lösung der Säure mit Kupferacetat den charakteristischen blaugrünen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag des Kupfersalzes, welcher in Wasser, selbst kochendem, sehr schwer löslich ist.

Zum Schlusse wurde Anthranilsäure nach der Schotten-Baumann'schen Methode in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt. Auch die auf diese Weise dargestellte Benzoylanthranilsäure schmolz, mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, bei 177° und zeigte sich in jeder Beziehung mit der durch Oxydation entstandenen identisch.

1) Doeblner und Miller, l. c.

2. Der alkalische Auszug

erwies sich bei weitem der Hauptmenge nach als unangegriffenes Ausgangsmaterial. Beim Umkristallisieren aus Alkohol schied sich Benzoylhydromethylketol in schönen, farblosen, harten Prismen vom Schmelzpunkt $91,5^{\circ}$ ab.

Daneben aber — der Braunsteinauszug enthielt nicht unwesentliche Mengen — fand sich Methylketol.

Zur Isolierung desselben wurden die alkoholischen Mutterlaugen der Benzoylverbindung mit Wasserdampf behandelt, das Destillat mit Aether angeschüttelt, und der ätherische Rückstand in heissem Wasser gelöst.

Beim Erkalten schied sich Methylketol in weissen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt $56-57^{\circ}$, also nahezu rein, ab. Es zeigte alle von Baeyer und Jackson¹⁾ angegebenen Eigenschaften: Den charakteristischen, an Indol erinnernden Geruch, Fichtenspanreaktion, vorübergehende Blaufärbung der wässrigen Lösung mit Bromwasser, Gelbfärbung mit salpetriger Säure und Rotfärbung mit Eisessig und Natriumnitrit.

3. Der saure Aetherauszug

enthielt hauptsächlich Benzoësäure. Beim Behandeln mit Wasserdampf ging dieselbe über und wurde aus dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether und einmaliges Umkristallisieren aus Wasser rein erhalten. Schmelzpunkt 121° .

1) Ber. 13, 187.

Anmerkung: Die letzten Mutterlaugen des alkalischen Auszuges enthielten noch eine in Wasser sehr leicht lösliche Substanz. Dieselbe erwies sich bei näherer Untersuchung als benzoylanthranilsaures Kali.

Säuren fällten aus der wässrigen Lösung Benzoylanthranilsäure (177°), welche sich durch Spaltung mit Salzsäure im Rohr in Benzoësäure und salzsaure Anthranilsäure (193°), und letztere mit Natriumacetat in die freie Anthranilsäure (145°) überführen liess.

Aus dem nicht flüchtigen Rückstand schieden sich nach dem Einmengen beim Erkalten farblose, atlasglänzende, naphthalinähnliche Blättchen ab, welche gegen 175° schmolzen.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aether, heissem Alkohol und Eisessig, leicht auch in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem. Aus verdünnter wässriger Lösung scheidet sie sich in flachen, rhombischen Nadeln ab.

Eine Analyse gab auf Acetylanthranilsäure stimmende Zahlen:

0,1280 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,0652 gr H_2O und 0,2826 gr CO_2

0,1544 gr gaben 10,4 ccm N bei $t = 8^{\circ}$ u. $B = 722$ mm.

Berechnet für $C_9H_9NO_3$

gefunden

C = 60,33 %

C = 60,21

H = 5,03 %

H = 5,66

N = 7,82 %

N = 7,71.

Die geringe noch zur Verfügung stehende Substanzmenge wurde durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (2 Teile conc. Säure und 3 Teile Wasser) der Spaltung unterworfen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt, die zurückbleibende Anthranilsäure nach Zusatz von überschüssigem Natriumacetat als Kupfersalz gefällt, und dieses nach dem Absaugen in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Aus dem eingeeengten Filtrat schied sich Anthranilsäure in langen, matten Nadeln vom Schmelzpunkt 145° ab.

0,0703 gr Substanz gaben 6,5 ccm N bei $t = 10^{\circ}$ und $B = 718$ mm.

Berechnet N = 10,22 % gefunden N = 10,43

Das Destillat wurde mit reiner Natronlauge genau neutralisiert, zur Trockne eingedampft und sowohl durch das aus heissem Wasser in glänzenden, biegsamen Nadeln sich abscheidende Silbersalz, als auch durch die Färbung mit Eisen-

chlorid und durch die Essigätherreaktion als Natriumacetat identifiziert:

0,0847 gr Silbersalz hinterliessen nach d. Glühen 0,0544 gr Ag.

Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$

gefunden

$Ag = 64,67 \%$

$Ag = 64,23.$

4. Der Chloroformauszug

enthielt lediglich Benzamid, welches aus Wasser in durchsichtigen, kleinen Tafeln auskristallisierte und den richtigen Schmelzpunkt 128° zeigte.

Durch Kochen mit Natronlauge wurde es in Ammoniak und Benzoësäure gespalten.

Schliesslich gab eine Stickstoffbestimmung passende Werte:

0,1496 gr Substanz lieferten 15,5 ccm N bei $t = 8^\circ$ und $B = 704$ mm.

Berechnet für C_7H_7NO

gefunden

$N = 11,57 \%$

$N = 11,57.$

In dem

5. letzten Rückstand

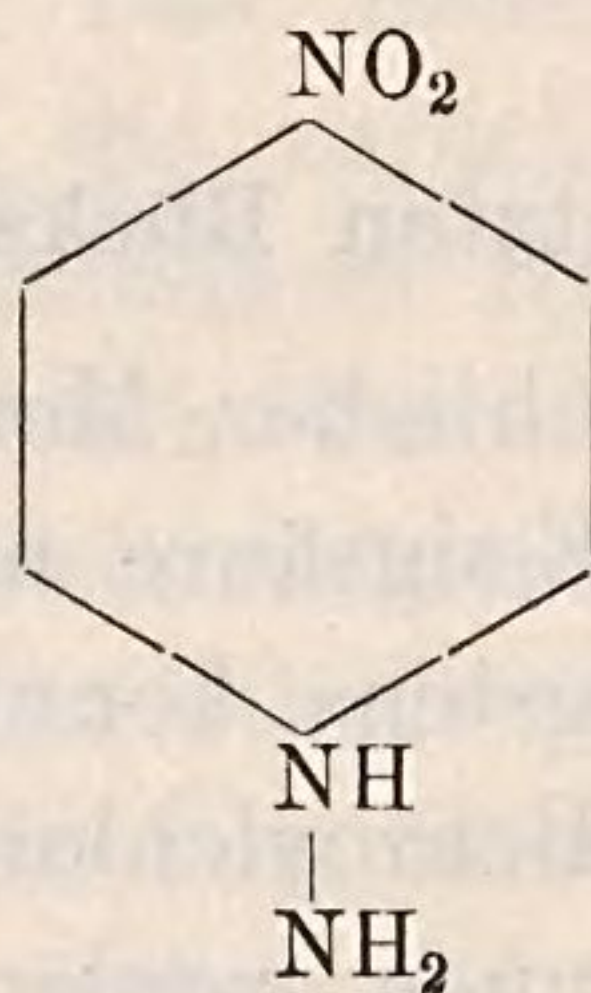
endlich fand sich in reichlicher Menge Oxalsäure; daneben liessen sich Spuren von Essigsäure nachweisen. Er war frei von Amidosäuren; wenigstens konnte beim Schütteln einer alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid keine schwer lösliche Benzoylamidosäure gewonnen werden.

VI. Versuche einer synthetischen Darstellung von p-Amidohydromethylketol.

Um einwandfrei nachzuweisen, dass bei der Umlagerung von Hydromethylketolnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure die Nitroso-Gruppe thatsächlich die Para-Stellung des Benzolkerns einnimmt, wurden Versuche angestellt, p-Amidohydromethylketol synthetisch darzustellen. Als Ausgangsmaterial diente p-Nitranilin, welches über p-Nitrophenylhydrazin und das Hydrazon in p-Nitromethylketol umgewandelt und schliesslich durch Reduktion in p-Amidodihydromethylketol übergeführt werden sollte.

Es sei von vornherein mitgeteilt, dass die Versuche an der Herstellung von p-Nitromethylketol gescheitert sind.

p-Nitrophenylhydrazin.



Die zur Gewinnung dieser Substanz angestellten Untersuchungen fanden einen unliebsamen Abschluss, als in den Berichten d. deutsch. chem. Gesellsch. unter den Referaten¹⁾ die Nachricht erschien, dieselbe sei bereits von Purgotti dargestellt worden. Infolgedessen wurde die dort auszugs-

1) Ber. 25, Ref. 119.

weise, in dem Originalbericht¹⁾ ausführlich beschriebene Methode eingeschlagen.

Die V. Meyer'sche Hydrazinsynthese, welche Bischler und Brodzki²⁾ bei der Gewinnung von o- und m-Nitrophenylhydrazin mit Erfolg angewandt haben, führt bei der entsprechenden Para-Verbindung nicht zum Ziele. Leicht gelingt die Reduktion des p-Nitrodiazobenzols jedoch mit Bisulfit nach der Fischer'schen Methode, und zwar sind die günstigsten Bedingungen nach Purgotti's Vorschrift folgende:

30 gr p-Nitranilin werden mit 66 gr Wasser und 36 gr conc. Salzsäure angerührt und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 15 gr Natriumnitrit in 60 gr Wasser allmählich versetzt. Diese Diazoflüssigkeit giesse man unbeschadet einer reichlichen Abscheidung brauner Flocken tropfenweise in 220 gr Bisulfit-Lösung vom spezifischen Gewicht 1,14, wobei man zweckmässig von Zeit zu Zeit Eisstückchen in die Lösung wirft. Jeder Tropfen Diazolösung verursacht eine Abscheidung orangeroter Flocken.

Ist alles eingetragen, so erwärme man das Ganze auf dem Wasserbade auf ca. 70°, Sorge aber durch zeitweiligen Zusatz von Bisulfit dafür, dass stets ein kräftiger Geruch nach schwefliger Säure sich bemerkbar macht. Dabei gehen die Flocken unter Abscheidung eines dickflüssigen, mitunter auch kristallinen, schwarzbraunen Harzes in Lösung.

Man filtriere jetzt ab und enge das gelb gefärbte Filtrat auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich p-Nitrophenylhydrazinsulfosaures Natron in reichlicher Menge in gelben, verzweigten Nadeln ab.

Zur Erzielung befriedigender Ausbeuten ist gute Kühlung Hauptfordernis.

1) Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndet., II. Sem. 266—270.

2) Ber. 22, 2815.

Das abgesaugte Sulfosalz übergiesse man mit conc. Salzsäure, koche einige Zeit und filtriere nach dem Erkalten das entstandene salzsaure Hydrazin ab. Es bildet rotbraune, glänzende Nadeln.

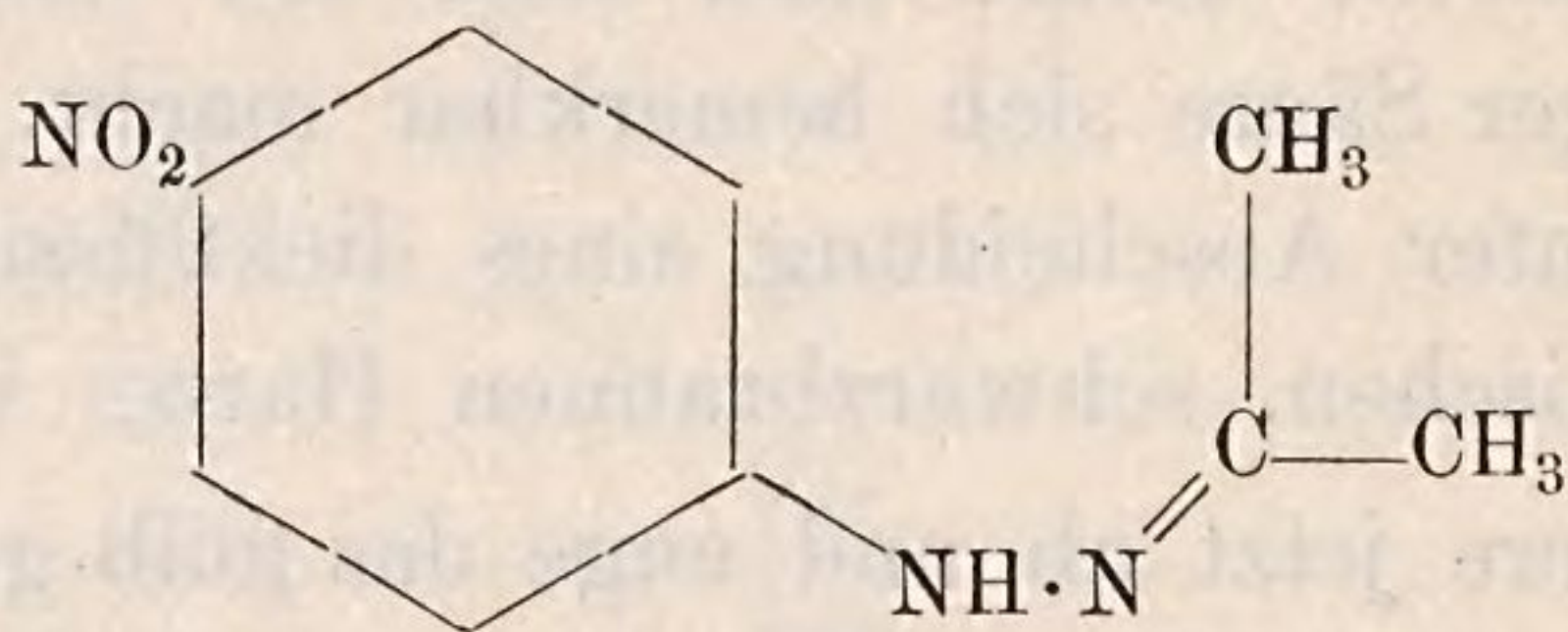
Zur Darstellung der freien Base löst man das Chlorhydrat in wenig heissem Wasser, filtriert von einer geringen Menge sich abscheidenden Harzes und fällt das Filtrat mit essigsaurem Natron. Die Base, auf diese Weise in gelben Flocken erhalten, kristallisiert aus wenig heissem Alkohol beim Erkalten in schönen, seidenglänzenden, orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 157° .

Die Ausbeute aus 60 gr Nitranilin betrug an salzsaurem Salz ca. 40 gr und 19 gr freie Base, entsprechend 50 resp. 30 % der Theorie.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther, schwerer in Benzol und Wasser.

Gegen Alkalien ist sie sehr unbeständig; eine wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge blutrot; beim Erwärmen tritt Zersetzung und der Geruch nach Nitrophenol auf.

p-Nitrophenylacetonhydrazon.



Ueberschüttet man p-Nitrophenylhydrazin mit Aceton, so löst es sich in demselben unter Erwärmen auf. Nach dem Wegdunsten des überschüssigen Acetons auf dem Wasserbade bleibt ein gelbbrauner kristallinischer Rückstand, welcher, in wenig heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten in langen, glänzenden goldgelben Nadeln sich abscheidet. Schmelzpunkt $148-148,5^{\circ}$.

Das Hydrazon ist leicht löslich in heissem Aceton, Benzol, Chloroform, Alkohol und Ligroin; schwerer in den kalten Lösungsmitteln und Aether; auch in heissem Wasser ist es etwas löslich und scheidet sich beim Erkalten in hellgelben, verfilzten Nadeln ab.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet: 0,1382 gr lieferten 27,2 ccm N bei $t=13^{\circ}$ u. $B=720$ mm.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_2$

N = 21,76 %

gefunden

N = 21,95

Chlorzinkschmelze des Hydrazons.

Versuche, aus dem Hydrazon nach der von Fischer¹⁾ angegebenen Methode durch Schmelzen mit Chlorzink Nitromethylketol darzustellen, führten, wie bereits oben erwähnt, nicht zu dem erwarteten Resultat. Es liess sich zwar als Reaktionsprodukt eine mit Wasserdämpfen flüchtige, indifferente Substanz vom Schmelzpunkt 61—62° isolieren; dieselbe erwies sich aber bei der Analyse nicht als das erwartete Nitromethylketol. Sie besitzt einen von den Indolen ganz verschiedenen, süsslichen Geruch, giebt ausserdem weder die Fichtenspanreaktion, noch lässt sie sich durch Reduktion in p-Amidohydromethylketol überführen.

Bei der geringen Ausbeute gelang es nicht, das Produkt zu identifizieren.

Das angewandte Verfahren war folgendes:

Da beim Erhitzen eines Gemenges von feinverteiltem Hydrazon mit der fünffachen Menge Chlorzink unter Blasenwerfen eine äusserst heftige Reaktion eintritt, wobei ein grosser Teil des Hydrazons sowohl als auch des Reaktionsproduktes dampfförmig entweicht, so erwies es sich zweckmässig, die Schmelze in einer Retorte mit vorgelegtem Kühler vorzunehmen und die 15—20 fache Menge Chlorzink anzuwenden.

1) Ann. 236, 126.

Bringt man ein derartiges Gemenge in ein auf 185° erwärmtes Oelbad, so beginnt der Retorteninhalt sich nach wenigen Minuten zu röten und verwandelt sich unter Blasenwerfen allmählich in eine schwarzbraune, homogene Schmelze. Gleichzeitig entweicht ein im Retortenhals und Kühler kristallinisch erstarrendes Oel. Leitet man nach etwa zweistündigem Erhitzen durch den ganzen Apparat einen kräftigen Dampfstrom, so geht mit den Dämpfen ein hellgelbes Oel über, das in der Vorlage beim Erkalten erstarrt. Es wurde abfiltriert und kristallisierte aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 61—62°.

Aus dem Filtrat liess sich durch Aussalzen und Ausäthern noch eine geringe Menge des Reaktionsproduktes gewinnen. Die Ausbeute ist minimal; 10 gr Hydrazon lieferten ca. 0,5 gr.

Die Substanz ist, ausser in Wasser, in allen gebräuchlichen Solventien leicht löslich; weder Säuren, noch Alkalien wirken auf sie ein.

Bei einer Analyse wurden 45,76 % C, 4,00 % H und 9,07 resp. 9,30 % N gefunden, Werte, die sich mit Nitromethylketol nicht vereinbaren lassen.

Der geringen Ausbeute wegen und zumal, da sich der gewünschte Zweck doch nicht erreichen liess, wurde eine nähere Untersuchung der Substanz aufgegeben.

Sternitzki, Hermann

Ueber Dihydromethylketol, ein alicyclisches Homologes des
Tetrahydrochinolins

München 1892

Diss.chem. 20-27

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11586721-9